N° D'ORDRE au C.N.R.S.
AO 10807

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Christian BOURDILLON

ETUDE ET CONTRÔLE DE LA POLARISATION DE CONCENTRATION EN ÉLECTRODIALYSE. APPLICATION À LA DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE D'UNE MEMBRANE ÉCHANGEUSE DE CATIONS.

Présentée et soutenue le 18 janvier 1975

Mme O. KEDEM	Professeur au "WIEZMANN INSTITUTE OF SCIENCES" (ISRAEL)	Membre d'Honneur
MM. E. SELEGNY	Professeur à l'UNIVERSITE DE ROUEN	Président
M. THELLIER	Professeur à l'UNIVERSITE DE ROUEN	Examinateur
H. BENOIT	Professeur à l'UNIVERSITE DE STRASBOURG	Examinateur
M. BONNEMAY	Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers	Examinateur

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0016

N° D'ORDRE au C.N.R.S.
AO 10807

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Christian BOURDILLON

ETUDE ET CONTRÔLE DE LA POLARISATION DE CONCENTRATION EN ÉLECTRODIALYSE. APPLICATION À LA DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DE COUPLAGE D'UNE MEMBRANE ÉCHANGEUSE DE CATIONS.

Présentée et soutenue le 18 janvier 1975

Mme O. KEDEM	Professeur au "WIEZMANN INSTITUTE OF SCIENCES" (ISRAEL)	Membre d'Honneur
MM. E. SELEGNY	Professeur à l'UNIVERSITE DE ROUEN	Président
M. THELLIER	Professeur à l'UNIVERSITE DE ROUEN	Examinateur
H. BENOIT	Professeur à l'UNIVERSITE DE STRASBOURG	Examinateur
M. BONNEMAY	Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers	Examinateur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MA FEMME

A MES PARENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Macromoléculaire de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de ROUEN.

Je me sens profondément honoré de la grande faveur que m'a faite Madame O. KEDEM, Professeur au "WIEZMANN INSTITUTE OF SCIENCES" en acceptant d'être membre de mon jury. Qu'elle veuille bien accepter ici mes très respectueux remerciements.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur E. SELEGNY qui m'a accueilli dans son laboratoire. Ses encouragements constants et son dynamisme m'ont permis de mener à bien ce travail.

Mes très vifs remerciements s'adressent à Monsieur le Professeur M. THELLIER qui a bien voulu juger ce travail.

Monsieur H. BENOIT, Professeur à l'Université de STRASBOURG a bien voulu prendre le temps de juger cette thèse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma vive reconnaissance.

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur M. BONNEMAY pour avoir bien voulu participer à mon jury.

Je garderai un excellent souvenir de mes collègues du laboratoire et en particulier de Messieurs M. METAYER, M. DEMARTY et C. RIPOLL avec lesquels j'ai passé de nombreuses heures en discussions fructueuses.

Enfin je ne saurais oublier la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique pour son appui financier.

Cette thèse réunit six articles publiés ou en cours de publication.

Pour assurer leur cohésion en dehors de la chronologie du travail, nous présentons dans un nombre limité de pages, une synthèse signalant pour chaque point important l'article correspondant placé en annexe (A_1 à A_6).

Un problème d'évolution de la notation d'un article à l'autre se pose en ce qui concerne la dénomination des concentrations interfaciales et des nombres de transport. Nous prions le lecteur de bien vouloir se reporter au tableau des symboles de chaque article. Nous utiliserons toujours dans la synthèse, les notations des annexes A_1 et A_2, derniers articles par ordre chronologique, mais qui ont été placés en tête car ils représentent l'aboutissement des techniques et des idées que nous développons ici.

SYNTHESE - CONCLUSION

Depuis l'utilisation des membranes échangeuses d'ions dans le procédé d'électrodialyse, le phénomène de polarisation de concentration et ses différentes conséquences ont été relativement bien étudiés dans un but précis : dépolariser au maximum la membrane pour améliorer le rendement du procédé.

De même dans les études du matériau lui-même, la polarisation est considérée comme un phénomène parasite qui est en général éliminé (ou négligé) pour ne pas perturber l'accès aux caractéristiques propres de la membrane. Ses propriétés sont en effet étroitement liées aux concentrations interfaciales qui sont modifiées par la polarisation.

Comme il est impossible d'éliminer totalement les couches de polarisation, il nous a semblé plus rigoureux de contrôler et d'exploiter le phénomène lui-même pour mettre en évidence son influence sur les grandeurs habituellement mesurées.

Cette démarche est expérimentalement plus délicate à mettre en oeuvre et nécessite la description préalable des couches de polarisation dans des conditions hydrodynamiques bien contrôlées.

Par contre, elle donne la possibilité d'agir sur les concentrations interfaciales par l'intermédiare d'un signal électrique (la densité du courant) et donc, de contrôler la différence de potentiel chimique entre les deux interfaces de la membrane d'une manière simple. Une méthode de mesure des forces agissant sur la membrane peut ainsi être envisagée ce qui donne accès à ses coefficients de couplage.

Le déroulement chronologique de notre travail correspond pratiquement à ce schéma directeur :

une méthode nouvelle de description des couches de polarisation a tout d'abord été mise au point et les paramètres étudiés en fonction de la nature du contrôle hydrodynamique. La précision obtenue a permis d'imposer des concentrations interfaciales connues et de mettre en évidence l'influence des profils de concentration sur les flux transmembranaires.

La formulation de la thermodynamique des processus irréversibles semblant convenir pour l'interprétation de ces résultats, nous avons recherché une méthode de mesure des flux et des forces aux interfaces de la membrane afin d'accéder aux coefficients phénoménologiques.

Nous détaillons successivement ces cinq points importants.

I LA POLARISATION DE CONCENTRATION. DESCRIPTION DES PROFILS.

Le système étudié est constitué d'une membrane échangeuse de cations baignant dans une solution d'électrolyte (1-1) (NaCl).

Placée dans un champ électrique, la membrane s'entoure de couches de polarisation dont les caractéristiques dépendent, non seulement des propriétés de la membrane mais également de la densité de courant et de l'hydrodynamique imposée à ses interfaces.

Trois mécanismes de transport ionique sont en jeu : diffusion, migration, convection. Plus la densité de courant est importante, plus les concentrations interfaciales s'écartent de la concentration de la solution. Il en est de même pour une convection moins importante.

Notre but est de définir une méthode permettant de décrire les profils de concentrations (concentrations interfaciales et épaisseurs de couche de polarisation).

Parmi les différentes méthodes d'étude de la polarisation proposées dans la littérature (A_3), on peut relever les courbes intensité potentiel ou les variations de pH avec la densité de courant : méthodes assez imprécises qui ne permettent que de situer la densité de courant limite. Plus intéressantes sont les mesures des concentrations interfaciales par interférométrie ou par l'analyse du potentiel de surtension.

C'est cette dernière méthode que nous avons choisie de développer.

Le potentiel de surtension de concentration se définit comme le potentiel pris par la membrane entourée de ses couches de polarisation au moment précis de l'interruption du courant (annulation des chutes ohmiques) (A_1, A_3). Ce potentiel est fugitif car le système retourne à l'équilibre sous l'effet conjugué de la convection et de la diffusion.

Le problème est de mesurer le potentiel de surtension réellement au temps zero du courant.

Nous avons étudié les lois de diffusion de relaxation du système qui permettent de prévoir que l'évolution des potentiels de surtension (A_3) ou plus exactement des concentrations interfaciales (A_1, A_5) est fonction de la racine carrée du temps. Cette loi a été vérifiée pour tous les types de convection étudiés (A_1, A_3, A_4, A_5)

L'accès aux concentrations interfaciales avec courant est ainsi assurée par extrapolation au temps zéro de la réponse transitoire du potentiel de surtension. Les gammes de temps étudiées varient de 10 millisecondes à 20 secondes selon la convection imposée.

Nous avons pu montrer, de plus, que cette réponse transitoire dépend des flux à travers la membrane avant et après coupure du courant (A_1). L'électroosmose se manifeste par une modification du profil de concentration dans les couches de diffusion tandis que la rétro-diffusion et l'osmose se manifestent au cours de la relaxation.

Cette mise en équation permet le calcul du flux de sel dans le système (donc des nombres de transport ioniques) et des épaisseurs de couches de polarisation à partir de la pente de la loi de diffusion de relaxation (A_1, A_4, A_5).

Les profils de concentration et en particulier les gradients de concentration aux interfaces membrane/solution sont ainsi définis à partir d'une seule mesure électrochimique.

II NATURE DU CONTROLE HYDRODYNAMIQUE

La convection, qui est le troisième type de transport ionique en jeu dans le système, définit l'ordre de grandeur de l'épaisseur des couches de polarisation.

Nous avons d'abord utilisé la convection naturelle verticale car c'est le moyen le plus aisé à reproduire expérimentalement. Les résul tats obtenus prouvent que les lois de transport de masse de la convection naturelle contrôlent, comme pour les électrodes, l'électroconvection aux interfaces membrane/solution (A_4).

La méthode de détermination des concentrations interfaciales a été ensuite étendue au cas de la convection forcée pour des vitesses de fluide variables de 0 à 30 cm s^{-1} (A_6). La relaxation du potentiel de surtension est alors rapide (de 10 à 500 millisecondes) et son étude a nécessité la mise en place d'une technologie plus évoluée.

La digitilisation du signal et sa reconstitution en fonction du temps est assurée par un système d'acquisition de données couplé à un calculateur. Les concentrations interfaciales et la pente de relaxation de ces concentrations en fonction du temps sont ainsi obtenues par un dépouillement automatique, donc rapide et précis (A_6, A_1)

Les résultats obtenus sont en accord avec des données hydrodynamiques antérieures de la littérature.

Malheureusement, le contrôle hydrodynamique par l'intermédiaire de la convection forcée, ou par celui de la convection naturelle, est incompatible avec l'obtention d'une couche de polarisation bien définie. En effet, il n'est pas possible de réaliser une bonne uniformité des concentrations interfaciales et des épaisseurs de couche sur l'ensemble de la surface de la membrane pour ces cas de convection. Les résultats obtenus sont des valeurs moyennes incompatibles avec une description locale précise des profils de concentration.

Nous avons donc recherché une solution nouvelle pour fixer l'épaisseur mécanique des couches de polarisation.

Nous juxtaposons un gel d'épaisseur constante à l'une des interfaces de la membrane (A_1 , A_2). L'autre interface est agitée et nous avons vérifié que la polarisation dans cette couche est négligeable devant celle que l'on observe dans le gel. Dans ces conditions, les résultats expérimentaux obtenus, en particulier la présence d'un plateau polarographique très net sur les courbes intensité-potentiel, prouvent que nous avons obtenu une bonne uniformité des situations locales (A_1).

Ce résultat, déjà très important sur le plan expérimental, apporte, de plus, la possibilité de nouvelles mises en équations des flux traversant la matériau bicouche membrane/gel (A_1).

III PROFILS DE CONCENTRATION. INFLUENCE SUR LES NOMBRES DE TRANSPORT

Les méthodes précédentes nous donnent la possibilité d'imposer, de contrôler et de mesurer les concentrations interfaciales. Il est bien connu que les propriétés d'équilibre et de transport des membranes échangeuses d'ions sont dépendantes de ces concentrations.

Nous avons donc cherché à mettre en évidence l'influence de la polarisation sur les flux par l'intermédiaire du choix des profils de concentration.

Le premier profil étudié correspond au cas classique de la polarisation (concentrations identiques dans les solutions et concentrations interfaciales qui s'écartent avec la densité de courant).

Nous avons obtenu en régime sous critique, une dépendance des nombres de transport dans le cas de la convection forcée ou du contrôle de la couche par un gel (A_5, A_1)

Ces résultats sont expliqués qualitativement (A_5) puis quantitativement (A_2) en tenant compte de l'hydrodynamique aux interfaces.

Nous avons montré que la polarisation résiduelle existant même aux fortes agitations, entraîne une modification des flux mesurés, modification fonction de la nature de la membrane et de l'ordre de grandeur du rapport $\Delta\pi_s/I$.

Pour accéder aux flux électromigratif et électroosmotique réels, un deuxième type de profil de concentration a donc été étudié.

Le profil "EQUI" est défini comme une situation où les concentrations de chaque interface sont identiques sous l'effet de la polarisation. L'intérêt théorique de ce profil est important car dans ce cas, la seule force agissant sur la membrane est le potentiel électrique, le potentiel chimique étant annulé.

Les nombres de transport volumique et ioniques peuvent ainsi être mesurés dans les conditions réelles de leur définition (à $\Delta\mu s$ et $\Delta P = 0$). En accord avec les données théoriques, pour une concentration donnée, ils sont indépendants de l'hydrodynamique aux interfaces et de la densité de courant (A_5, A_1).

Expérimentalement, la réalisation des profils de concentration nécessite que les états quasi-stationnaires correspondant soient entretenus afin d'assurer des mesures reproductibles. Cette stabilité des concentrations des solutions est assurée, soit par un grand volume de solution, soit par régulation de la concentration du compartiment concerné, le signal de régulation étant, à son tour, exploité pour mesurer les flux ioniques.

IV ACCES AUX FLUX ET FORCES AUX INTERFACES DE LA MEMBRANE

Nous utilisons les relations phénoménologiques linéaires entre les flux Jv, Js, I et les forces $\Delta\pi_s$, $\Delta\mu_s$, ΔE.

Si les mesures de flux volumique ou de sel à travers une membrane échangeuse d'ions sont désormais classiques (A_1), il n'en est pas de même pour l'accès aux forces agissant aux interfaces de la membrane.

En effet, la continuité des flux dans un système permet de les mesurer en dehors de l'ensemble complexe constitué par la membrane et ses interfaces plus ou moins perturbées par les couches de polarisation. Par contre pour les forces, il est indispensable d'atteindre les données interfaciales.

Nous avons défini des méthodes d'accès à $\Delta\pi_s$, $\Delta\mu_s$ et surtout ΔE qui est de loin le plus difficile à obtenir (A_1). La méthode est basée sur la connaissance des chutes de potentiel, ohmiques ou non ohmiques, dans chaque couche électrochimique : solution 1, membrane, couche de polarisation, solution 2.

La mesure peut-être réalisée avec une précision suffisante grâce à une régulation très précise de la température et à l'automation complète des mesures et de leur dépouillement au moyen d'un système d'acquisition de données (A_1).

Nous donnons pour une concentration de 0, 1 M en (NaCl) les diagrammes complets des flux et forces dans les différents cas de profil étudiés (A_1, A_2).

V ACCES AUX COEFFICIENTS DE COUPLAGE. APPLICATIONS

Les principaux travaux consacrés à la mesure des coefficients phénoménologiques ont consisté jusqu'alors à adapter les mesures classiques sur les membranes échangeuses d'ions. Les grandeurs expérimentales sont reliées à des combinaisons de coefficients et la résolution du système d'équations obtenu nécessite d'admettre

les relations de réciprocité d'ONSAGER.

Ici, la connaissance de trois flux et trois forces (sans intervention de différence de pression hydrostatique) pour les situations expérimentales étudiées permet de calculer les neuf coefficients de couplage L_{ij} par des méthodes indépendantes.

Les relations de réciprocité d'Onsager sont vérifiées dans la limite des incertitudes expérimentales (A_2).

Le passage aux autres coefficients phénoménologiques (R_{ij}, l_{ij}, r_{ij}) par calcul matriciel direct est limité par les erreurs se développant dans le calcul. Des méthodes numériques plus évoluées devront donc être recherchées pour l'exploitation de ces résultats.

A partir des valeurs de L_{ij}, nous donnons des exemples d'application à la prévision de situations expérimentales (potentiel de membrane sans courant ou flux avec courant), qui sont en bon accord avec les résultats expérimentaux (A_2).

Nous proposons une interprétation de l'influence de la polarisation de concentration sur les nombres de transport volumiques ou ioniques. Nous prévoyons que le comportement vis à vis de la polarisation peut être très variable selon le type de membrane mais que dans tous les cas une étude de l'influence de l'hydrodynamique aux interfaces est indispensable. En effet, même dans le cas d'une agitation vive, une erreur systématique peut être commise sur les flux du fait de la polarisation.

CONCLUSION

Les neuf coefficients de couplage d'une membrane échangeuse de cations ont été mesurés pour la première fois, sans faire intervenir la pression hydrostatique et sans postuler la validité des relations de réciprocité d'ONSAGER.

La méthode repose sur la connaissance des profils de concentration de la membrane polarisée, de telle sorte que la polarisation de concentration soit contrôlée et utilisée au lieu d'être subie et négligée.

ANNEXE 1

MESURE DES FLUX ET FORCES AUX INTERFACES D'UNE MEMBRANE ÉCHANGEUSE DE CATIONS DANS DES CONDITIONS DE POLARISATION CONTROLÉE. I -CONTROLE DE LA POLARISATION ET DÉFINITION DES MÉTHODES UTILISÉES.

PAR MM. CHRISTIAN BOURDILLON
ET ÉRIC SELEGNY

LABORATOIRE DE CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE
FACULTÉ DES SCIENCES DE ROUEN
76130 MONT SAINT AIGNAN

VERSION FRANÇAISE D'UN ARTICLE SOUMIS AU
"JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCES"

RESUME

Nous avons défini et mis au point un ensemble de méthodes de mesure des flux et des forces aux interfaces d'une membrane échangeuse de cations en contact avec une solution de Na Cl.

Au lieu de négliger ou d'éliminer au maximum les couches de polarisation nous dilatons et stabilisons au contraire l'une des couches par l'utilisation d'un gel d'agarose. Cette méthode présente de nombreux avantages dont les principaux sont l'obtention d'une bonne uniformité des situations locales et un facile contrôle des profils de concentration. Un palier polarographique très net est d'ailleurs obtenu sur les courbes intensité/potentiel.

La méthode de relaxation du potentiel de surtension permet de connaître les concentrations interfaciales et d'accèder aux forces et en particulier, au potentiel ΔE entre les deux interfaces de la membrane.

Les flux volumiques sont mesurés d'une manière classique, mais nous proposons de nouvelles méthodes pour la mesure des flux ioniques.

Les résultats obtenus permettent dans le mémoire II d'accéder aux neuf coefficients phénoménologiques de la membrane sans faire appel aux mesures de pression.

I - INTRODUCTION

Tout flux à travers une membrane échangeuse d'ions provoque du fait de la discontinuité des mobilités des espèces ioniques, un phénomène de diffusion/convection ou de diffusion/convection/électromigration aux interfaces qui a pour conséquence de faire varier les concentrations interfaciales.

Or le comportement des membranes échangeuses d'ions est lié à ces concentrations.

Pour lutter contre la polarisation de concentration, les mesures de flux ont été effectuées jusqu'ici en convection forcée quelquefois efficace (1) (2) (3) quelquefois beaucoup moins (4) (5) et pour des densités de courant suffisamment faibles pour que la polarisation puisse apparaître comme négligeable.

Le critère retenu en général dans la littérature pour la validité de ces mesures est l'indépendance des nombres de transport vis-à-vis de la densité de courant et quelquefois vis-à-vis de l'agitation. Néanmoins, quelques auteurs ont obtenu une dépendance, en particulier pour le nombre de transport d'eau (6) (7) (8) qui se justifie par des considérations hydrodynamiques (convection naturelle verticale).

BRUN (9) a montré que l'indépendance du nombre de transport d'eau avec la densité de courant n'est pas en fait un critère de l'absence de polarisation, et notre équipe plus récemment a confirmé ce résultat et proposé une méthode, (méthode EQUI), permettant de s'affranchir réellement de l'influence de la polarisation (6) (10).

L'idée, que nous développons est *qu'il est possible d'exploiter le phénomène de polarisation lui-même pour obtenir le maximum de renseignements sur la membrane*, au lieu d'essayer par une agitation très efficace de le rendre négligeable. Une bonne connaissance de la polarisation est donc nécessaire et en particulier, ses relations avec l'hydrodynamique.

Le premier point est de disposer d'une méthode précise de mesure des concentrations interfaciales. La méthode du potentiel de surtension de concentration introduite par COOKE (11) et que nous avons améliorée récemment (10) permet d'obtenir la précision nécessaire.

Le deuxième point est le contrôle de l'épaisseur et de la régularité des couches de polarisation. En effet, dans les conditions habituelles de convection forcée ou de convection naturelle verticale, il est bien connu (12) que l'épaisseur des couches est variable en chaque point de la membrane.

En conséquence, après avoir étudié les techniques de mesure adaptées à la convection naturelle (13) et à la convection forcée (14), nous avions conclu que seule la fixation mécanique de la couche de polarisation pourrait contrôler avec précision les concentrations locales.

A cette fin, nous utilisons un disque de gel d'agarose d'épaisseur constante (environ 1 mm) coulé sur une des interfaces de la membrane. L'autre interface subit une vive agitation de telle sorte que l'épaisseur de la couche de polarisation de cette interface soit négligeable devant l'épaisseur du gel.

Nous définissons ainsi un matériau bicouche avec lequel des profils de concentration stables et uniformes ont pu être obtenus.

Cette matérialisation de la couche de polarisation présente de plus un intérêt théorique : la continuité des flux permet de faire correspondre deux séries d'équations à la situation unique de l'interface gel/membrane. Des descriptions univoques en résultent qui peuvent être exploitées pour une meilleure connaissance des transports intramembranaires.

I - DEFINITION DES PROFILS DE CONCENTRATION

Si une densité de courant est injectée à travers le matériau bicouche membrane échangeuse d'ions/gel d'agarose, la couche de polarisation se développe dans le gel et l'état stationnaire obtenu reste stable dans la mesure où le système est régulé de l'extérieur.

Un certain nombre de profils de concentration peuvent donc être recherchés.

Sur la figure 1 et le tableau 1 nous définissons les quatre profils qui seront étudiés dans ce travail ainsi que les notations correspondantes.

Les profils 1 et 2 peuvent être considérés comme les cas classiques de polarisation se produisant lors du passage du courant dans un sens ou dans l'autre étant bien entendu qu'ici, une des couches de polarisation est artificiellement grossie.

C'est le cas le plus complexe car aucune des forces susceptibles d'agir sur la membrane n'est nulle. (sauf ΔP dans notre cas). La membrane est donc le siège de tous les flux que l'on distingue classiquement en : électroosmose, osmose, diffusion ou rétrodiffusion, électromigration.

L'étude complète des flux et forces dans ces cas de profils nous permettra de mettre en évidence l'influence de la polarisation.

Les profils 3 et 4 correspondent à ce que nous avons défini précédemment sur le nom de méthode EQUI (10). La membrane sépare deux solutions de concentrations différentes et une densité de courant est recherchée de telle sorte que les concentrations interfaciales deviennent identiques *sous l'effet de la polarisation*. Cette situation particulière peut être atteinte pour deux sens de courant et une double infinité de concentrations C_o^n (figure 1), ce qui permet de faire varier les forces tout en maintenant les concentrations interfaciales égales et constantes.

	SOLUTION 1	MEMBRANE	COUCHE DE POLARISATION	SOLUTION 2
CONCENTRATION	C		C^n	C_o^n
ACTIVITE MOYENNE DU SEL	$a_{\pm}$		$a_{\pm}^n$	$a_{\pm o}^n$
CHUTE DE POTENTIEL OHMIQUES	E_s	$\overline{E}$	E_s^n	E_{so}^n
CONSTANTE DIMENSIONELLE	α_s		α_{so}^n	
CHUTE DE POTENTIEL NON OHMIQUE	Electrode $\downarrow$ E_{j1}	$\overline{\Delta E}$	E_d^n	Electrode $\downarrow$ E_{j2}
EPAISSEUR		e	δ_m	x positif $\rightarrow$
FLUX ET COURANT	$\rightarrow$	$\rightarrow$	$\rightarrow$	J,I,i positifs

Table 1

Définition de la notation utilisée selon la position de la grandeur considérée dans les solutions, la membrane ou la couche de polarisation. n = 1 à 4 pour les profils 1 à 4.

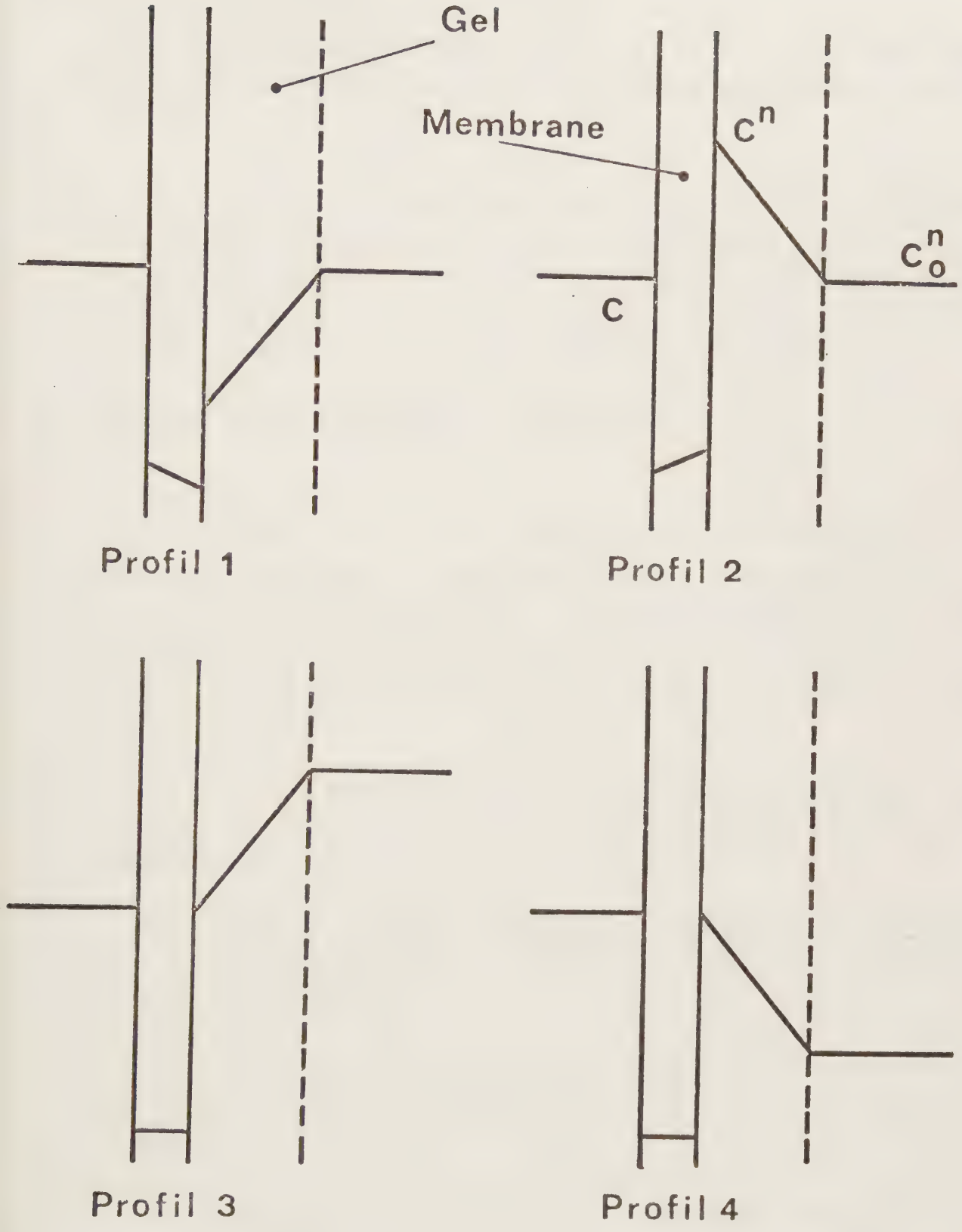


Figure 1

Schéma simplifié des 4 profils étudiés . (Distances à la membrane en abcisse et concentrations en ordonnée)

L'intérêt de ce profil est important car c'est le seul où l'on puisse annuler réellement $\Delta\mu_s$ et $\Delta\pi_s$ *sans annuler ou rendre négligeable le potentiel électrique régnant sur le système*.

Cette propriété peut être naturellement mise à profit pour la détermination directe de certains coefficients phénoménologique(cf article II). Ici, ces profils seront utilisés en comparaison avec les profils 1 et 2 pour montrer l'influence de la polarisation sur les flux habituellement mesurés.

II - THEORIE DE LA DIFFUSION DE RELAXATION

Pour connaître les concentrations interfaciales d'une membrane polarisée, la technique consiste à mesurer le potentiel de surtension de concentration juste à l'interruption du courant (11). Nous avons montré précédemment (10), que ce potentiel pouvait être atteint sûrement à partir de sa relaxation en fonction du temps.

Comme cette méthode a été encore complétée dans ce travail, nous reprenons en détail les hypothéses et calculs correspondants.

II. 1 RELATION ENTRE POTENTIEL DE SURTENSION ET CONCENTRATIONS INTERFACIALES

Nous traitons le cas d'une membrane échangeuse de cations. Les équations se déduisent aisément pour une membrane échangeuse d'anions.

On peut montrer (11) que le potentiel de surtension est composé d'un potentiel pris par la membrane répondant réversiblement à ses concentrations interfaciales et des potentiels de diffusion dans le film de diffusion également fonction des concentrations.

A ces potentiels, il faut ajouter si nécessaire, les potentiels pris par les électrodes de mesure ainsi que les potentiels de jonction si les concentrations des solutions sont différentes.

Il est commode d'utiliser le nombre de transport apparent du cation dans la membrane $t_{1\,(ap)}$ pour exprimer le potentiel de membrane. Ce nombre de transport est mesuré indépendamment pour différents couples de concentrations aux interfaces correspondant aux futures situations de polarisation (voir partie expérimentale).

En négligeant la contribution de la polarisation côté opposé au gel (profils de la figure 1) et sachant que l'opérateur Δ correspond à une différence côté 1 → 2 les potentiels ont comme expression

$$E_M(t) = \overline{\Delta E} + E_d^n \qquad |1|$$

$$\overline{\Delta E} = \frac{R\,T}{F}\,(1-2t_1(ap))\,\ln\frac{a_{\pm}}{a_{\pm}^{n}(t)} \qquad |2|$$

$$E_d^n = \frac{R\,T}{F}\,(1-2t_1^{o})\,\ln\frac{a_{\pm}^{n}(t)}{a_{\pm\,o}^{n}} \qquad |3|$$

avec $a_{\pm} = C\,\gamma^{\pm}$

et $$-\log\gamma^{\pm} = \frac{0{,}5115\,\sqrt{C}}{1+1{,}316\,\sqrt{C}} - 0{,}055\,C \qquad |4|$$

pour NaCl $C<0{,}3$ M

Voir la signification des symboles en appendice

La relation |4| liant activité et concentration étant complexe il n'est pas possible d'obtenir une solution analytique simple donnant $c^n(t)$ concentration interfaciale en fonction du potentiel $E_M(t)$ mesuré.

Nous utiliserons un procédé numérique par approximation successive sur calculateur.

II. 2 RELAXATION DE LA COUCHE DE DIFFUSION

Au temps zéro de l'interruption du courant, les couches de polarisation présentent un profil correspondant à l'équilibre quasi stationnaire de tous les flux qui *traversaient* la membrane.

Une des forces agissant sur le système étant annulée, ce profil n'est plus stable et évolue en fonction du temps. Seul le potentiel au temps zéro E_M (o) est caractéristique du système avant coupure du courant.

Il faut donc distinguer *l'extrapolation au temps zéro* qui n'est jamais affectée par les hypothèses de calcul et qui nous permettra d'atteindre les concentrations interfaciales avec courant et d'autre part, *la pente de relaxation*, qui comme nous allons le montrer, dépend des caractéristiques de la couche de diffusion et donc des hypothèses sur cette couche.

II. 2 1) *1er CALCUL - DIFFUSION DE RELAXATION PURE*

Les hypothèses simplificatrices sont les suivantes :

- La membrane est considérée comme un mur imperméable au cours de la diffusion de relaxation.

- Le profil de concentration dans la couche de diffusion est supposé linéaire et non influencé par la convection à travers la membrane pendant le passage du courant.

Ceci correspond aux profils 1 et 2 de la figure 1 dans le cas où l'électroosmose avant coupure du courant n'a pas modifié le profil de concentration et que le transport de matière dans la membrane par osmose et diffusion est négligeable devant la diffusion de relaxation dans le film. De même pour les profils 2 et 3 mais, en négligeant uniquement l'électroosmose.

Par ailleurs le coefficient de diffusion du sel en solution est supposé constant et égal à celui de l'interface.

Dans ce cas, nous rappelons rapidement les résultats présentés (10) (16)

Le profil de concentration au temps zéro est donné par

$$\text{Pour } t = o \quad C^n(x,o) = (C_o^n - C^n)\frac{x}{\delta_m} + C^n \qquad |5|$$

et $o < x < \delta_m$

$$\text{soit } x = o \quad \frac{d\,C^n(o,o)}{dx} = \frac{C_o^n - C^n}{\delta_m} \qquad |6|$$

Pour t petit l'évolution des concentrations interfaciales en fonction du temps est donné par :

$$C^n(t) = C^n + (C_o^n - C^n)\frac{2}{\delta_m}\frac{(Dt)^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \qquad |7|$$

$C^n(t)$ varie linéairement en fonction de $\sqrt{t}$, ce qui permet d'extrapoler pour $t = 0$ à la concentration C^n recherchée.

Nous avons vérifié cette loi expérimentalement pour tous les types de convection (13) (14).

La pente est donnée par :

$$\frac{d\,C^n(t)}{d\,\sqrt{t}} = \frac{2\,(C_o^n - C^n)\,\sqrt{D}}{\delta_m\,\sqrt{\pi}} \qquad |8|$$

|8| permet d'accéder à δ_m dans la mesure où les hypothèses retenues sont valables, ce qui est une bonne approximation pour les membranes presque idéales, mais insuffisant pour les membranes plus perméables comme celle que nous étudions ici.

II.2 2° CALCUL - INFLUENCE DE J_v

En fait l'électroosmose provoquée par le passage du courant à travers la membrane modifie le profil de concentration dans le film de diffusion. Cette modification de profil se répercute sur la relaxation. L'électroosmose dans la membrane est en quelque sorte "mémorisé" dans le film.

L'utilisation d'un gel permettant d'avoir une épaisseur mécanique bien définie est parfaitement adaptée pour mettre en évidence ce phénomène.

Le calcul est effectué en deux temps :

-influence d'une convection J_v sur le profil de concentration dans le film

-conséquences pour les équations de diffusion de relaxation.

En présence de courant, la densité du flux ou flux du cation en un point quelconque de la couche de diffusion est donnée par :

$$J_1 = - D \frac{dC^n}{dx} + \frac{t_1^\circ I}{F} + J_v C^n (x) \qquad |9|$$

par ailleurs

$$\frac{dc}{dt} = - \frac{dJ}{dx} \qquad |10|$$

soit en considérant D et t_1° indépendants de x en régime stationnaire :

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} - J_v \frac{dC}{dx} = 0 \qquad |11|$$

Les conditions aux limites sont :

$x = 0 \qquad C = C^n$

$x = \delta_m \qquad C = C_o^n$

La résolution de cette équation différentielle conduit à :

$$C^n(x) = \frac{C_o^n - C^n}{\exp\left(\frac{J_v \delta_m}{D}\right) - 1} \left[\exp\left(\frac{J_v x}{D}\right) - 1 \right] + C^n \qquad |12|$$

et

$$\frac{dC^n(o,o)}{dx} = \frac{J_v (C_o^n - C^n)}{D\left[\exp\left(\frac{J_v \delta_m}{D}\right) - 1\right]} \qquad |13|$$

On peut aisément vérifier que si $J_v \to 0$ l'équation se réduit à |6|

Nous pouvons calculer à partir de ce nouveau profil la loi de diffusion de relaxation (16).

Pour t petit :

$$C^n(t) = C^n + \frac{2J_v (C_o^n - C^n)\, t^{\frac{1}{2}}}{\left[\exp\left(\frac{J_v \delta_m}{D}\right) - 1\right] (\pi D)^{\frac{1}{2}}} \qquad |14|$$

Comme |7| , cette relation conduit à une relaxation fonction de la racine carrée du temps, mais, par contre, l'expression de p est modifiée :

$$p = \frac{d\,C^n(t)}{d\sqrt{t}} = \frac{2J_v\,(C_o^n - C^n)}{\left[\exp\left(\frac{J_v \delta_m}{D}\right) - 1\right](\pi D)^{\frac{1}{2}}} \qquad |15|$$

Les hypothèses de ce deuxième calcul correspondent aux cas expérimentaux de relaxation des profils 3 et 4, mais sont encore trop restrictifs pour traiter le cas général (1 et 2), car osmose et rétrodiffusion ne sont pas prises en compte.

II.2. 3) *CALCUL 3 - CAS GENERAL*

Les seules hypothèses restrictives sont :

-D et t_1° supposés constants dans la couche de diffusion

-le flux volumique J_v° dans le système sans courant (osmose) est supposé indépendant de t au cours de la relaxation. Sa valeur numérique sera égale à celle mesurée pour un profil correspondant aux concentrations à t = 0.

-le flux de sel J_S° sans courant suit les mêmes hypothèses.

Ceci est une approximation, puisque l'on sait que J_v° et J_S° sont liés aux concentrations interfaciales, et que ces concentrations varient pendant la relaxation.

Néanmoins, la perturbation à la diffusion de relaxation apportée par ces flux est faible (de l'ordre de quelque %), et leurs variations sont négligées ici. Un calcul ultérieur pourra tenir compte de ces perturbations supplémentaires.

Le calcul de diffusion de relaxation étant lourd est présenté à part (16). Il montre, dans ce cas encore, que la relaxation est toujours fonction de la racine carrée du temps :

$$C^n(t) = C^n + \left[\frac{2J_v(C_o^n - C^n)}{\exp\left(\frac{J_v \delta_m}{D}\right) - 1} + 2J_s^o - 2C^n J_v^o \right] \frac{t^{\frac{1}{2}}}{(\pi D)^{\frac{1}{2}}} \qquad |16|$$

et p est donné immédiatement par :

$$p = \left[\frac{2J_v(C_o^n - C^n)}{\exp\left(\frac{J_v \delta_m}{D}\right) - 1} + 2J_s^o - 2C^n J_v^o \right] \frac{1}{(\pi D)^{\frac{1}{2}}} \qquad |17|$$

En conclusion, chaque potentiel mesuré au cours de la relaxation de la couche de diffusion peut être relié aux concentrations interfaciales. L'évolution de ces concentrations est toujours fonction de $\sqrt{t}$ et l'extrapolation à $t = 0$ permet d'accéder au profil de concentration avec courant.

Par ailleurs, nous savons décrire les perturbations apportées à la diffusion de relaxation par le flux volumique avec courant (modification du profil de concentration par J_v) et par les flux de sel et volumiques pendant la relaxation (termes convectifs contenant J_s^o et J_v^o).

Cette approche théorique est mise à profit dans le chapitre IV pour la mesure des concentrations interfaciales, du flux de sel avec courant et de l'épaisseur mécanique du gel.

III - METHODES D'ACCES AUX DIFFERENTS FLUX ET FORCES

Nous utiliserons les définitions des flux et forces données par KEDEM et KATCHALSKY (17), dans le cas d'une membrane échangeuse de cations séparant deux solutions d'un électrolyte (1-1)

soient $\Delta P - \Delta\pi$, $\Delta\mu$, ΔE, pour les forces

J_v, J_s, I, pour les flux

Si les mesures de flux volumique ou de sel à travers une membrane échangeuse d'ions sont désormais classiques, il n'en est pas de même pour l'accès aux forces agissant aux bornes de la membrane.

En effet la continuité des flux et les bilans matière dans un système, permettent de mesurer les flux en dehors de l'ensemble complexe constitué par la membrane et ses interfaces plus ou moins perturbées par les couches de polarisation.

Par contre, pour les forces, si l'on veut mesurer les caractéristiques propres à la membrane et non un sandwich solution/membrane/solution, il est indispensable d'atteindre les données interfaciales.

Aucune tentative n'a été réalisée dans ce but car les différents accès proposés aux coefficients phénoménologiques (18) (20) (19) (2) utilisent des situations particulières pour lesquelles des combinaisons de coefficients peuvent être reliées aux mesures habituelles sur les membranes : conductivité, nombre de transport, etc...

Il n'est pas dans ce cas nécessaire de connaître les forces aux bornes de la membrane, mais il est évident que la possibilité de prévoir et surtout de vérifier expérimentalement une situation donnée est alors perdue.

Seuls DEMARTY et SELEGNY (21) ont utilisé une mesure directe des coefficients, connaissant les forces au niveau des électrodes de contrôle ou de mesure. Les coefficients mesurés sont alors composites et caractérisent non seulement la membrane mais aussi les solutions entre la membrane et les électrodes de mesure.

Nous proposons ici une série de méthodes permettant d'atteindre et éventuellement de réguler $\Delta\pi_s$, $\Delta\mu_s$ et ΔE réellement aux bornes de la membrane (le cas de la pression hydrostatique n'est pas traité ici).

Par ailleurs, les principes de mesures de flux sont rappelés et nous exploitons les équations de diffusion de relaxation calculées en II pour la mesure de certains de ces flux.

Toutes ces méthodes sont basées sur une très bonne connaissance de la polarisation et son utilisation comme moyen de régulation des concentrations interfaciales.

III.1 ACCÈS À I DENSITÉ DE COURANT

La mesure de l'intensité du courant dans le système ne pose aucun problème.

La surface de la membrane n'est pas ici corrigée par les effets de bords. La méthode habituelle (22) permet de montrer qu'ils sont négligeables dans nos conditions expérimentales.

III.2 ACCÈS À J_V : DENSITÉ DE FLUX VOLUMIQUE PAR RAPPORT A LA MEMBRANE

La méthode la plus utilisée est la méthode volumique dont de nombreuses variantes sont connues (23) (24) (25) (7).

Dans notre cas la variation de volume d'un des compartiments sera mesurée par l'intermédiaire du déplacement du ménisque dans un capillaire horizontal.

L'utilisation d'électrodes d'injection de courant en Ag/Ag Cl introduit une correction bien connue.

Soit finalement si ΔV est la variation de volume observée pendant le temps t :

$$J_v = \frac{\Delta V}{St} + \frac{I}{F} (\bar{V}_{AgCl} - \bar{V}_{Ag}) \qquad |18|$$

L'accès à J_v^o flux osmotique sans courant s'effectue dans les mêmes conditions.

Nous utiliserons dans l'interprétation des résultats le nombre de transport volumique qui est défini par :

$$t_v = \frac{J_v F}{V_o I}$$

III.3 ACCÈS À J_S (FLUX DE CATION A TRAVERS LA MEMBRANE)

Les limitations signalées dans la littérature (26) (27) ayant été levées (28) (29), la mesure de J_s (ou J_1) la plus fréquente est effectuée par l'intermédiaire des traceurs isotopiques

Une autre méthode, de type HITTORF, est également utilisée mais nécessite une variation des concentrations baignant la membrane pour obtenir une précision suffisante d'où une modification possible des propriétés de la membrane (une revue et une discussion de ces méthodes peuvent être trouvées dans (30).

Récemment (21) une méthode permettant de s'affranchir de ce problème a été développée au laboratoire par régulation des concentrations des solutions. C'est cette méthode que nous utiliserons car tout en évitant les corrections inhérentes aux traceurs isotopiques, elle permet, de plus, de maintenir le système dans un état stationnaire.

Par ailleurs, nous montrons que la connaissance du phénomène de polarisation apporte des possibilités nouvelles de mesure :

-mesure de J_s^o flux de diffusion sans courant grâce à la polarisation dans le gel.

-mesure de J_s par l'étude de la diffusion de relaxation

III.3 1. *MESURE DE J_s PAR REGULATION*

L'addition automatique d'une solution de régulation de concentration C_r supérieure ou inférieure (selon le signe de J_s) à la concentration C_n^o permet de maintenir constante la conductivité de cette solution.

Cette régulation peut être effectuée, si nécessaire, indépendamment pour les deux compartiments séparés par la membrane.

L'enregistrement du volume de la solution C_r ajoutée en fonction du temps doit être linéaire si un état stationnaire s'établit. L'ensemble étudié peut être maintenu pratiquement indéfiniment dans cet état, ce qui présentera un grand intérêt expérimental par exemple pour l'accès à la force ΔE.

On peut montrer aisément par le bilan volumique et ionique dans chaque compartiment que si S est la surface de membrane et V le volume de solution C_r ajoutée pendant le temps t :

$$J_s = \frac{V(C_o^n - C_r)}{St} + J_v C_o^n \qquad |19|$$

J_v et J_s étant orientés selon nos conventions (table 1)

soit : $$t_1 = \frac{J_S F}{I}$$

Les détails expérimentaux de cette méthode sont discutés dans IV.

III.3. 2. *AUTRE ACCES A J_s^o : FLUX DE DIFFUSION SANS COURANT*

Cette mesure est rendue possible par la dilatation artificielle, à l'aide d'un gel d'agarose, d'une des couches de polarisation de concentration (figure 2). Les flux d'osmose et de diffusion dans la membrane provoquent la formation d'un profil de concentration dans le gel, profil qui est caractéristique de ces flux.

A l'interface membrane gel, on peut exprimer J_s^o en fonction de la composante diffusive dans le gel et de la composante convective (osmose).

$$\text{en } x = 0 \quad J_s^o = - D \left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} + J_v^o C^n \qquad |20|$$

Le calcul de $\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0}$ dans le cas où une convection participe au bilan a déjà été traité dans II.

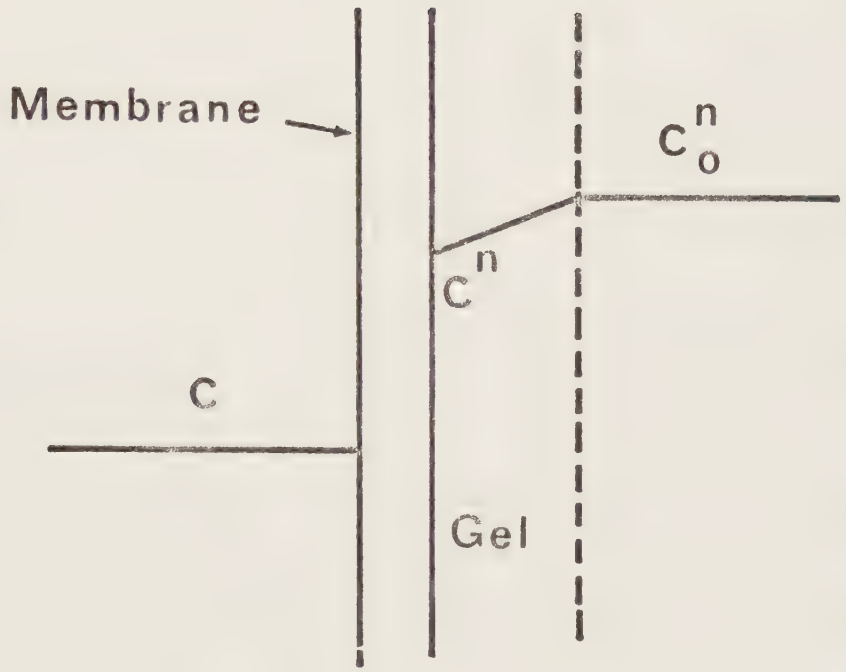


Figure 2

Exemple de profil de concentration dans le bicouche membrane/gel pour I=0.

Le potentiel du système permet de calculer la concentration interfaciale C^n.

Il vient :

$$J_s^o = J_v^o C^n + \frac{J_v^o (C^n - C^n{}_o)}{\exp\left[\frac{J_v^o \delta_m}{D}\right] - 1} \qquad |21|$$

J_v^o est mesuré préalablement par la méthode volumique. C^n est obtenu comme pour n'importe quelle mesure de C^n par l'intermédiaire des équations |2| |3| |4| . La seule différence est qu'ici il n'y a pas de relaxation et donc pas d'extrapolation à effectuer. Il manque δ_m : épaisseur mécanique du gel.

Il est difficile par une méthode simple de mesurer avec une précision de l'ordre de 1/100 mm l'épaisseur réelle entre l'interface membrane/gel et l'interface gel/solution.

Plutôt que de développer une méthode directe (par exemple optique), nous avons préféré exploiter nos résultats de diffusion de relaxation dans un cas particulier et postuler que cette épaisseur est indépendante de la situation observée.

Ainsi dans le cas de relaxation du profil EQUI (cas 3 et 4, figure 1) nous avons vu (chapitre II) que la pente de l'évolution de la concentration interfaciale en fonction de la racine carrée du temps est donnée par l'équation |15| dont on peut sortir δ_m

$$\text{Cas EQUI} \Rightarrow \delta_m = \frac{D}{J_v} \ln \left[\frac{2J_v(C_o^n - C^n)}{p\sqrt{\pi D}} + 1 \right] \qquad |22|$$

Les valeurs numériques de C^n, J_v, p, etc... sont obtenues par nos moyens habituels.

Nous sommes parvenus expérimentalement à conserver le gel le long de la membrane suffisamment longtemps pour que toutes les mesures soient faites avec le même bicouche, donc à épaisseur constante.

Le report de δ_m dans |21| permet de calculer J_s^o qui pourra être comparé à celui mesuré par régulation.

III,3 .3. *MESURE DE J_s PAR L'ETUDE DE LA DIFFUSION DE RELAXATION*

Soit le cas général de la polarisation avec courant (profils 1 et 2).

Il est possible d'exprimer les contributions aux flux de la diffusion, de l'électromigration ou de la convection à l'interface membrane/gel.

$$\text{en } x=0 \quad J_S = -D\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} + \frac{t_1^o I}{F} + J_v C^n \qquad |23|$$

d'aprés |13|

$$D\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=o} = \frac{J_v(C_o^n - C^n)}{\exp\left(\frac{J_v \delta_m}{D}\right) - 1}$$

D'autre part l'étude du cas général de relaxation conduit à:

$$\frac{J_v(C_o^n - C^n)}{\exp\left(\frac{J_v \delta_m}{D}\right) - 1} = \frac{p\sqrt{\pi D}}{2} - J_S^o + J_v^o C^n \qquad |24|$$

$$\text{d'où } J_S = -\frac{p\sqrt{\pi D}}{2} + J_s^o + C^n (J_v - J_v^o) + \frac{t_1^o I}{F} \qquad |25|$$

Comme il est nécessaire de mesurer de toute façon J_v, J_v^o et J_s^o, la mesure de J_s se résume à l'obtention de la pente p de la relaxation.

III.4 ACCÈS A $\Delta\pi_s$

L'ensemble de notre dispositif expérimental n'ayant pas été conçu pour les mesures de pression et le seul soluté présent dans la solution étant Na Cl, le terme $\Delta P - \Delta\pi$ se réduit dans notre cas à $\Delta\pi_s$.

$$\Delta\pi_s = \frac{2\,RT\,M_3}{\overline{V}_3}\,(\phi C - \phi^n C^n) \qquad |26|$$

La variation de ϕ, coefficient osmotique, avec la concentration est assez complexe, mais elle est connue expérimentalement (31). Pour faciliter le traitement automatique des données sur calculateur, nous utiliserons une relation semi-empirique calculée à partir des variations des coefficients d'activité (31)

$$\phi \neq 1 + \frac{1}{C}\int_0^C C\, d \ln \gamma^{\pm} \qquad |27|$$

Pour $C < 0{,}2$ M

$$\ln \gamma^{\pm} \neq -\frac{A\sqrt{C}}{1+B\sqrt{C}} + H\,C$$

A, B, H constantes qui dépendent du sel considéré

soit $$\phi \neq 1 + \frac{1}{C}\int_0^C \left(H\,C - \frac{A\sqrt{C}}{2(1+B\sqrt{C})^2}\right) dc \qquad |28|$$

dont l'intégration conduit à :

$$\phi = 1 + \frac{H\,C}{2} - \frac{A}{B^3 C}\left[1+B\sqrt{C} - \frac{1}{1+B\sqrt{C}} - 2\ln(1+B\sqrt{C})\right] \qquad |29|$$

Le calcul effectué avec A = 1,178 pour Na Cl
B = 1,316
H = 0,127

conduit à des valeurs présentant un écart maximum de 0,2 % avec les valeurs expérimentales (31).

La connaissance de $\Delta\pi_s$ se ramène donc à la mesure des concentrations interfaciales C et C^n auxquelles nous avons accès grâce à la méthode décrite en II.1.

III. 5 ACCÈS A $\Delta\mu_s$

Comme pour $\Delta\pi_s$, le calcul de la différence de potentiel chimique entre les deux interfaces de la membrane ne pose aucun problème si on connaît les concentrations interfaciales :

$$\Delta\mu_s = 2\,R\,T\,\ln\frac{a\pm}{a\pm^n} \qquad |30|$$

III.6 ACCÈS A ΔE

Rappelons que dans la formulation de KEDEM et KATCHALSKY, ΔE représente la différence de potentiel entre deux électrodes réversibles aux anions (par exemple Ag/Ag Cl) fictivement placées aux interfaces de la membrane.

Nous calculons ΔE à partir des chutes ohmiques ou non dans les différentes couches électrochimiques : solution, membrane échangeuse, gel, solution, les électrodes étant placées en dehors des couches de polarisation.

Le tableau I explicite les notations utilisées pour chaque chute de potentiel. (ΔE_j est défini en III.6.2).

Dans notre cas les électrodes de mesure seront des électrodes au calomel, en conséquence, le potentiel E_{st} en régime stationnaire est composé des potentiels suivants :

$$E_{st} = \Delta E_j + \overline{\Delta E} + E_d^n + E_s + \overline{E} + E_s^n + E_{so}^n \qquad |31|$$

Le potentiel cherché $\Delta E = \overline{E} + \overline{\Delta E} + E_o$

E_o étant le potentiel pris par deux électrodes Ag AgCl plongeant respectivement dans Na Cl de concentrations C et C^n.

$$\text{soit } E_o = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_\pm^n}{a_\pm}$$

Nous allons montrer qu'à partir des données géométriques et des profils de concentrations du système, il est possible de calculer $\overline{E}$ chute ohmique dans la membrane et donc ΔE :

$$\Delta E = E_{st} - \Delta E_j - E_d^n - E_s - E_{so}^n - E_s^n + E_o \qquad |32|$$

III.6. 1. *CALCUL DES CHUTES OHMIQUES*

Soient E_s et E_{so}^n les chutes ohmiques dans les solutions agitées et E_s^n la chute ohmique dans la couche de diffusion.

Des calculs de ce type ont déjà été détaillés par SPIEGLER (32) mais dans le but d'interpréter des courbes intensité potentiel classiques. Les approximations faites dans ce cas sont trop importantes, en particulier sur le calcul de E_s^n, pour que nous puissions les utiliser directement .

. *Calcul de E_s^n chute ohmique dans la couche de polarisation*

Nous connaissons l'épaisseur mécanique et les concentrations aux bornes de cette couche. L'application de la loi d'Ohm conduit à :

$$E_s^n = \int_o^{\delta_m} \frac{i\,dx}{S\,\chi_c} \qquad |33|$$

La conductibilité χ_c est reliée à la concentration par

$$\chi_c = \Lambda\, C$$

Il n'existe pas d'expression analytique permettant de décrire la variation de Λ avec C. Néanmoins si on admet la linéarité de Λ avec $\sqrt{C}$ dans le domaine de concentration étudié on peut écrire (31) (Λ_o étant fonction du domaine de concentration)

$$\Lambda = \Lambda_o + k\ \sqrt{C} \qquad |34|$$

Un profil de concentration linéaire dans la couche limite est une bonne approximation soit :

$$C_x = C^n + \frac{(C_o^n - C^n)}{\delta_m}\ x \qquad |35|$$

$$\Lambda_c = \Lambda_o + k \sqrt{C^n + \frac{(C_o^n - C^n)}{\delta_m}\ x} \qquad |36|$$

d'après |33|

$$E_s^n = \int_o^{\delta_m} \frac{i\,dx}{S\left[\Lambda_o + k\sqrt{C^n + \frac{(C_o^n - C^n)}{\delta_m}\ x}\right]\left[C^n + \frac{(C_o^n - C^n)}{\delta_m}\ x\right]} \qquad |37|$$

L'intégration complète est possible et conduit à :

$$E_s^n = \frac{2i\delta_m}{S\,\Lambda_o\,(C_o^n - C^n)} \ln \frac{\sqrt{C_o^n}\,(\Lambda_o + k\sqrt{C^n})}{\sqrt{C^n}\,(\Lambda_o + k\sqrt{C_o^n})} \qquad |38|$$

La détermination de Λ_o et k à partir des données de la littérature est décrite dans la partie expérimentale.

.*Calcul de* $E_{so}^{\,n}$ *et* E_s

E_s représente la chute ohmique entre l'interface membrane/solution et l'équipotentielle correspondant à la première sonde.

$E_{so}^{\,n}$ représente la chute ohmique entre l'interface gel/solution et l'équipotentielle de la deuxième sonde.

$$E_{so}^n = \frac{(\alpha_{so}^n - \frac{\delta_m}{S})i}{\Lambda_{C_o^n}\,C_o^n} \qquad |39|$$

$$E_s = \frac{\alpha_s\, i}{\Lambda_c\, C} \qquad |40|$$

où $\alpha_{so}^{\,n}$ et α_s sont des paramètres caractéristiques de la géométrie du volume de solution concernée.

C et $C_o^{\,n}$ étant connus, Λ_c et $\Lambda_{C_o^n}$ sont calculés à partir de la formule |34| .

La mesure de α_s et $\alpha_{so}^{\,n}$ est le point le plus délicat de la méthode.

En effet sans parler de la nécessité expérimentale d'un positionnement rigoureux de tous les éléments les uns par rapport aux autres (en particulier les capillaires de prise de mesure du

potentiel), la géométrie complexe de la cellule n'assure certainement pas un bon parallélisme des lignes du champ dans la zone de mesure même si elles le sont au niveau de la membrane.

La résistance du volume de solution concerné n'est donc pas calculable avec une précision suffisante par la formule classique:

$$R = \frac{l}{S \chi}$$

D'autre part, une méthode de substitution du type de celles souvent utilisées pour la mesure des conductivités de membrane en courant alternatif ou continu (33), n'est pas envisageable car les solutions ne sont pas forcément identiques de chaque côté de la membrane (ex. profils 3 et 4).

Nous avons donc développé une nouvelle méthode.

Principe de la mesure de α_{so}^{n}, α_s (et $\bar{R}$)

Nous supposons que l'ensemble de la cellule de mesure peut occuper une position rigoureusement reproductible, que la température est constante et uniforme et donc que α_{so}^{n} et α_s ne sont pas fonction des conditions opératoires.

La mesure est effectuée sans gel avec une agitation maximale aux deux interfaces de la membrane.

La chute du potentiel entre les deux capillaires de LUGGIN placés à quelques millimètres de chaque côté de la membrane est mesurée pour une densité de courant constante assez faible ($\simeq 2$ mA/cm^{-2} pour Na Cl 0,1 M) ceci pour réduire au maximum la polarisation.

Les mesures sont effectuées pour la chaine électrochimique :

capillaire de LUGGIN / NaCL C_1 / Membrane / NaCl C_2 / capillaire de LUGGIN

avec, par exemple, C_1 et C_2 prenant par permutation les valeurs suivantes (en moles/l.):

R mesuré	C_1	C_2
R_1	0,1	0,1
R_2	0,1	0,05
R_3	0,05	0,05
R_4	0,05	0,1

Dans le cas où les concentrations sont différentes de chaque côté de la membrane, il faut naturellement décompter les potentiels de membrane et de jonction pour calculer R. Un moyen très simple consiste à inverser le courant et à effectuer la moyenne des potentiels mesurés.

Le calcul des différentes chutes ohmiques pour chaque expérience conduit à :

$$R_1 = \frac{\alpha_s}{\chi_{0,1}} + \bar{R} + \frac{\alpha^n_{so}}{\chi_{0,1}}$$

$$R_2 = \frac{\alpha_s}{\chi_{0,1}} + \bar{R} + \frac{\alpha^n_{so}}{\chi_{0,05}}$$

$$R_3 = \frac{\alpha_s}{\chi_{0,05}} + \bar{R} + \frac{\alpha^n_{so}}{\chi_{0,05}} \qquad |41|$$

$$R_4 = \frac{\alpha_s}{\chi_{0,05}} + \bar{R} + \frac{\alpha^n_{so}}{\chi_{0,1}}$$

Si on admet que la résistance de membrane $\bar{R}$ varie très peu (ce qui est le cas dans les solutions pas trop concentrées) il est aisé de voir que :

$$R_2 - R_1 = R_3 - R_4 = \alpha^n_{so} \left(\frac{1}{\chi_{0,05}} - \frac{1}{\chi_{0,1}} \right) \qquad |42|$$

$$R_4 - R_1 = R_3 - R_2 = \alpha_s \left(\frac{1}{\chi_{0,05}} - \frac{1}{\chi_{0,1}} \right) \qquad |42|$$

La comparaison expérimentale de $R_2 - R_1$ et $R_3 - R_4$ ou de $R_4 - R_1$ et $R_3 - R_2$ permet de contrôler que $\overline{R}$ est bien pratiquement constant dans la limite des erreurs expérimentales. On peut d'ailleurs recalculer $\overline{R}$ à partir des α ainsi déterminés pour chacune des équations |41|.

Il est évident que la réalisation expérimentale d'une telle méthode est délicate. Nous discuterons au chapitre IV les principales causes d'erreurs mais on peut déjà dire que cette méthode est limitée aux concentrations moyennes et fortes (>0,03 M). En effet aux faibles concentrations les chutes ohmiques des solutions masquent la résistance de la membrane et ceci d'autant plus que celle-ci est mince devant la distance interélectrode.

III.6 2. *CHUTES DE POTENTIEL NON OHMIQUES*

.$\overline{\Delta E}$ *potentiel de membrane*

Il est aisement calculable à partir des concentrations interfaciales

$$\overline{\Delta E} = \frac{R\,T}{F} \left(1 - 2t_1(ap) \right) \ln \frac{a_{\pm}}{a_{\pm}^{n}} \qquad |43|$$

$t_{1(ap)}$ dépend du couple de concentration C/C^n et n'est utilisé en fait que comme intermédiaire de calcul puisque les potentiels de membrane sont mesurés préalablement pour différents couples C/C^n.

.E_d^n *potentiel de diffusion dans la couche de diffusion*

$$E_d^n = (1 - 2t_1^o) \frac{R\,T}{F} \ln \frac{a_{\pm}^{n}}{a_{\pm o}^{n}} \qquad |44|$$

t_1^o nombre de transport du cation en solution varie assez peu avec la concentration. Nous le supposerons constant dans la couche de diffusion et égal à celui correspondant à la concentration C^n.

· E_{j1} et E_{j2} potentiels de jonction

Les électrodes de mesures utilisées sont des électrodes au calomel prolongées par des capillaires gélifiés saturés en KCl, d'où les jonctions suivantes :

E_{j1} : Na Cl C/KCl saturé

E_{j2} : Na Cl C_o^n / K Cl saturé

$$\Delta E_j = E_{j1} - E_{j2} \qquad |45|$$

ΔE_j est nul si les concentrations C et C_o^n sont égales (profils 1 et 2), par contre, différent de zéro pour les profils 3 et 4. Son calcul exact étant trop complexe ce potentiel est étalonné préalablement de la manière suivante:

Des mesures de potentiel de membrane sont effectuées avec deux types d'électrodes :

-un couple d'électrode Ag/AgCl
-le couple de sondes avec jonction à étalonner

Le potentiel mesuré dans le premier cas ne fait pas intervenir de jonctions :

$$E = - \frac{2RT}{F} t_1(ap) \ln \frac{a_\pm}{a_\pm^n} \qquad |46|$$

dans le deuxième cas :

$$E' = \frac{RT}{F} (1 - 2t_1(ap)) \ln \frac{a_\pm}{a_\pm^n} + \Delta E_j \qquad |47|$$

Une forte agitation (25 cm s^{-1}) est entretenue aux interfaces de la membrane pour réduire la polarisation (34) ce qui est suffisant pour les mesures sans courant.

Nous utilisons les concentrations C et C^n correspondant aux futurs profils 1 à 4 de la figure 1.

Soit C = 0,1 M en Na Cl, interface 1

C^n varie de 0,01 M à 0,2 M, interface 2

Il est ainsi possible de mesurer $t_{1(ap)}$ et ΔE_j en fonction de C^n.

III.7 CONCLUSION

Nous présentons en conclusion un organigramme résumé du principe de mesure des flux et forces (figure 3). Il apparaît que la mesure de la relaxation de la couche de polarisation apporte beaucoup de renseignements et que nous rattrapons ainsi aisement la complication introduite par une couche de polarisation contrôlée.

Il est évident également que le calcul de ΔE est gros consommateur de données. En conséquence, la mise au point d'une méthode de mesure et de calcul la plus automatisée possible sera notre objectif principal afin de dépouiller les résultats en temps réel.

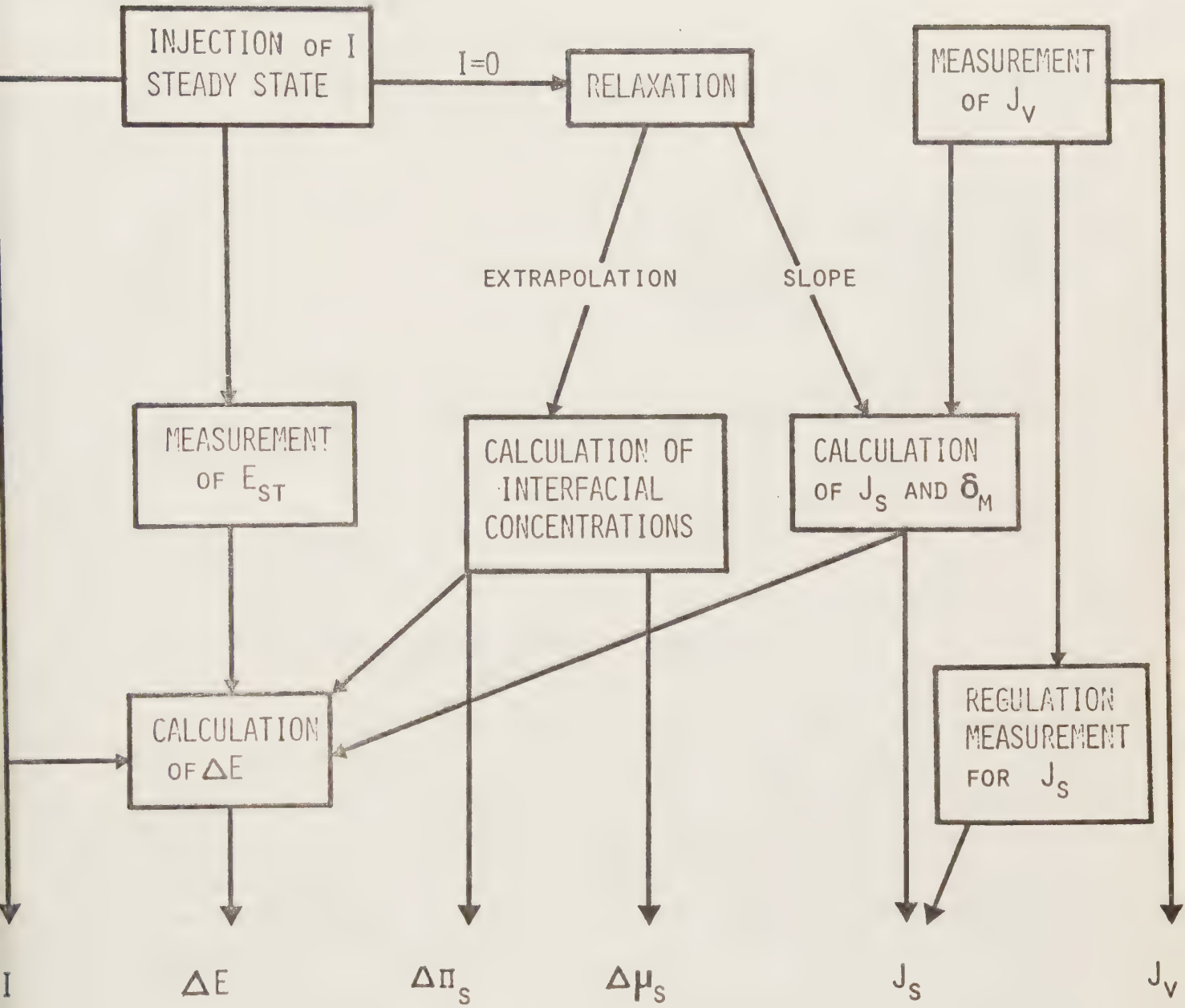


Figure 3

Organigramme d'obtention des flux et forces (voir texte)

IV - PARTIE EXPERIMENTALE

Le premier problème est d'obtenir une couche de polarisation bien contrôlée en épaisseur.

Pour cela nous avons choisi d'utiliser un matériau bicouche formé de la membrane échangeuse d'ions sur laquelle un gel d'agarose est appliqué. Les conditions d'obtention et de tenue de ce gel sont discutées dans un premier temps.

Nous décrivons ensuite l'électrodialyseur et le système d'acquisition de données qui nous permettra un dépouillement des résultats en temps réel.

Les différents modes opératoires de mesure des flux sont succinctement discutés.

IV. 1 OBTENTION DU MATÉRIAU BICOUCHE

Le gel utilisé doit possèder les mêmes caractéristiques électrochimiques que la solution saline dans laquelle il a été préparé pour ne pas introduire de discontinuités au niveau de l'interface gel/solution. Un gel d'agarose à 3 % répond bien à ces exigences car il a été vérifié l'absence d'effet labyrinthe par conductibilité et mesure de coefficient de diffusion dans les gels qu'il fournit (35).

Après de nombreux échecs expérimentaux pour assurer une une longue durée de vie au bicouche membrane/gel nous avons adopté les solutions suivantes :

- La membrane doit être bien tendue sur son support. C'est une condition nécessaire pour obtenir une surface plane (donc connue avec précision) et l'expérience prouve que l'adhérence du gel est considérablement augmentée dans ce cas.

- Pour tendre la membrane nous mettons à profit ses variations de taux de gonflement. Il est bien connu que pour les échangeurs de cations, le gonflement est maximum en solution diluée pour des ions très hydratés comme le lithium.

La membrane est donc équilibrée dans une solution de chlorure de lithium puis placée dans de l'eau pure. un disque de membrane est alors intercalé dans le porte membrane (figure 4) qui est serré de telle sorte que les bords du disque soient immobilisés.

Le retour à une solution d'équilibre de NaCl 0,1 M assure la rétraction et donc la tension de la membrane.

Cette méthode n'est naturellement utilisable qu'avec des membranes non tramées dont les variations dimensionnelles sont sensibles. (pour la membrane utilisée ici le taux de gonflement (en pour cent d'eau par g sec.) passe de 90 % sous forme li à 65 % sous forme Na).

Il est important de remarquer que les propriétés de la membrane risquent d'être modifiées par la tension (cf. V). Toutes nos mesures ont donc été effectuées sur un seul échantillon immobilisé une fois pour toutes dans le porte membrane.

La solution d'agarose à 3 % est préparée à chaud à partir d'une solution de NaCl 0,1 M. Vers 50° C au refroidissement elle est versée sur la membrane placée horizontalement et soutenue par une cale (A figure 4) usinée très précisément. Une autre cale (B) assure à chaud l'élimination de l'excédent de solution.

Le refroidissement et la prise du gel effectués, les deux cales sont retirées ainsi que l'excès d'agarose. Un clip en altuglass vient se loger au-dessus du gel en évitant ainsi que la solution agitée puisse déplacer le gel (voir schéma agrandi). Le diamètre intérieur du clip est exactement égal à celui de la membrane.

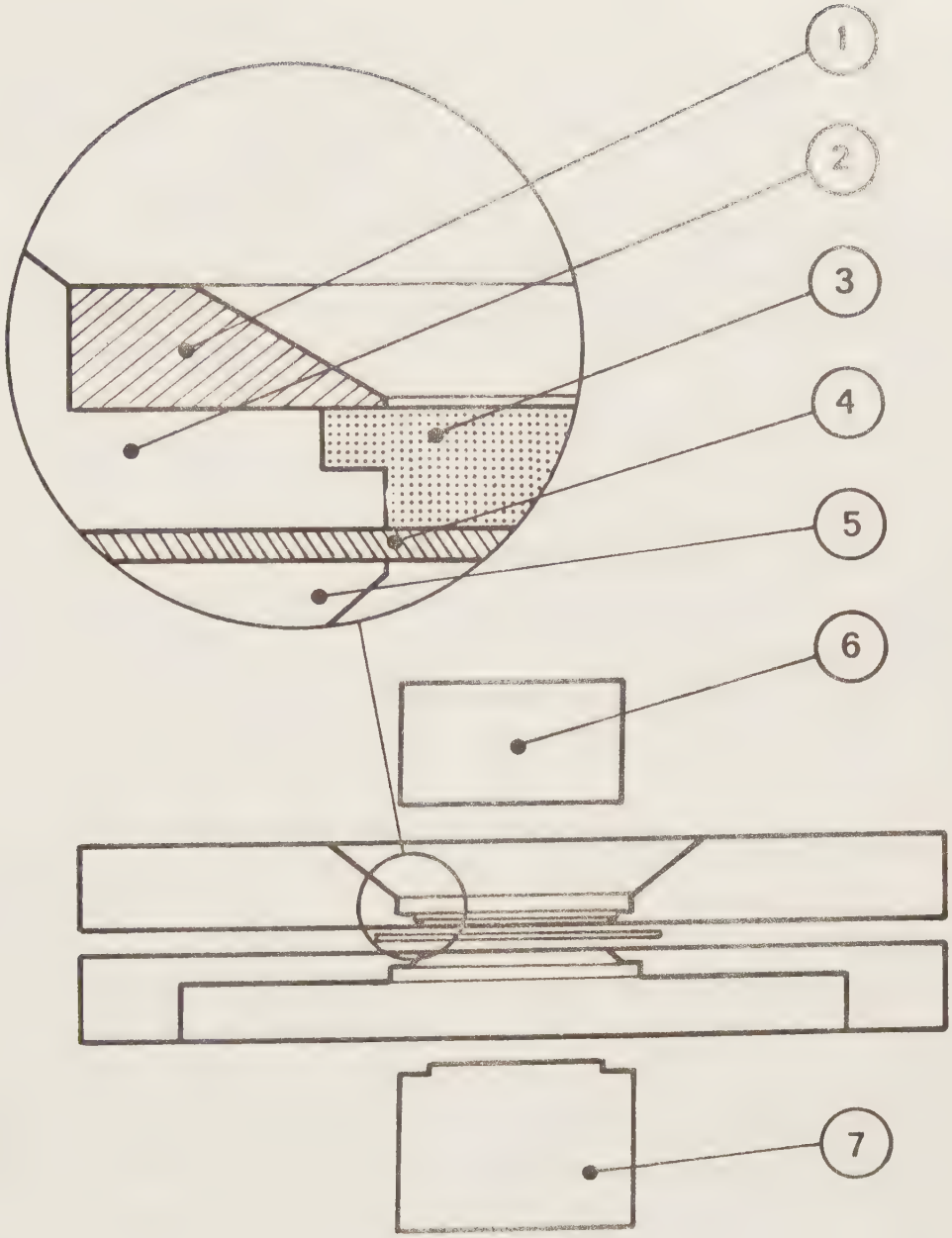


Figure 4

Porte membrane . Matière : Altuglass

(1)- clip de recouvrement partiel du gel

(2)- porte membrane côté 2

(3)- gel

(4)- membrane

(5)- porte membrane côté 1

(6) et (7)- cales B et A (voir texte)

Le système de serrage des deux parties du porte membrane n'est pas représenté ici. Il est constitué d'une couronne de vis en altuglass montées sur joints torriques pour assurer l'étanchéité .

Le porte-membrane a été entièrement réalisé en altuglass et son usinage a été particulièrement soigné.

Dans ces conditions, les disques d'agarose préparés présentent des irrégularités d'épaisseurs maximales de $2\ 10^{-2}$ mm, leur durée de vie et leur adhérence sur la membrane dépassent facilement un mois.

IV. 2 L'APPAREILLAGE

Comme toutes les mesures de flux et de forces (sauf ΔP) sont effectuées pratiquement simultanément sur le même appareillage, les contraintes technologiques résultantes sont assez importantes et nous avons choisi des solutions différentes pour chaque demi électrodialyseur.

IV. 2 *1) L'ELECTRODIALYSEUR* (Figure 5)

Considérons tout d'abord le demi électrodialyseur du côté de l'interface de la membrane ne portant pas de gel. Cette interface doit être agitée au maximum pour que l'épaisseur de la couche de diffusion soit quelques pour cent de l'épaisseur du gel. Nous avons réalisé dans une étude antérieure (14) une telle dépolarisation par convection forcée (épaisseur de la couche 210^{-2} mm pour un débit de solution de 25 $cm^3\ s^{-1}$. Nous utilisons donc un demi électrodialyseur conçu sur le même principe : une pompe péristaltique dont les pulsations sont amorties par un vase tampon, assure un débit de solution important, tangentiellement à la membrane.

L'injection de courant est effectuée commodément par une électrode de Pt protégée par des compartiments auxiliaires dans lesquels circulent des solutions de NaCl cinq fois plus concentrées que pour le compartiment étudié (36).

Le volume total de solution du circuit principal est

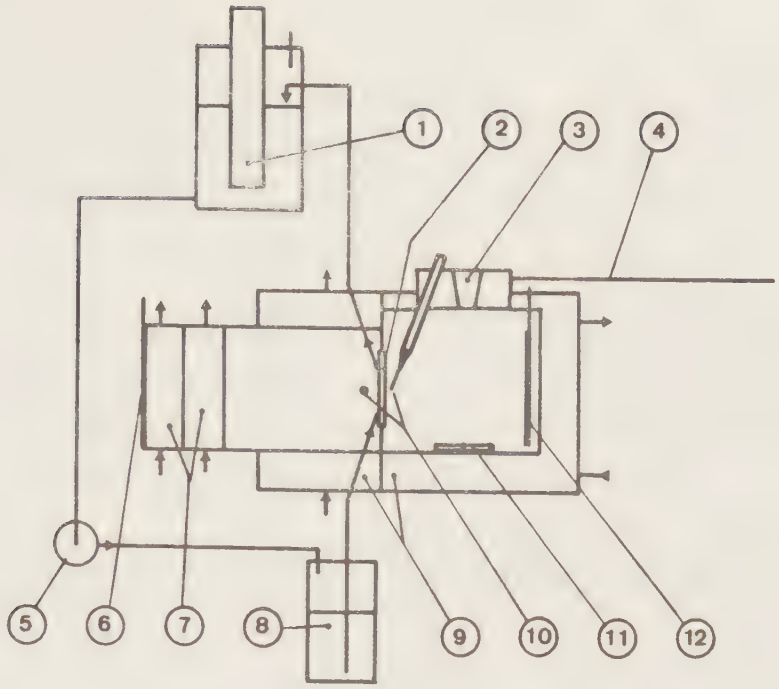


Figure 5

Schéma de principe de l'électrodialyseur utilisé (matière Altuglass)

(1) - Vase de recyclage de la solution côté 1, thermostaté par l'intermédiaire d'un thermostat plongeur .

(2) - Porte membrane et membrane (détail figure 4)

(3) - Bouchon en altuglass avec rodage permettant l'adaptation
  . soit d'une ampoule (mesure des flux volumiques)
  . soit de l'électrode de conductivité pour les mesures de régulation de concentration .

(4) - Capillaire calibré de 1 mm de diamètre permettant d'observer les variations de volume .
(le ménisque est suivi automatiquement par l'intermédiaire d'une cellule photo-électrique sur chariot asservi)

(5) - Pompe péristaltique 1,5 l/ min.

(6) - Electrode d'injection côté 1 en Pt

(7) - Compartiments auxiliaires avec membranes échangeuses d'ions assurant la protection du compartiment central

(8) - Vase tampon

(9) - Circuits de thermostatation

(10) - Extrémités des deux sondes de mesure du potentiel (situées dans des plans différents)

(11) - Barreau magnétique

(12) - Electrode d'injection côté 2 en Ag/AgCl

de l'ordre de 5 litres. En conséquence les variations de concentration pour les densités de courant où nous travaillons sont inférieures à 0,3 % par jour. La concentration de ce compartiment ne sera donc pas régulée.

L'autre demi électrodialyseur doit permettre d'effectuer les mesures de flux, mais par contre les contraintes hydrodynamiques sont plus faibles. En effet l'agitation est de ce côté une simple fonction d'homogénéisation de la solution.

Un agitateur à bareau magnétique tournant à environ 600 tours/min est donc suffisant.

Le volume de solution est de ce côté limité à 100 cm^3. L'électrode d'injection est une électrode Ag/AgCl de grande capacité qui supporte sans dégagement gazeux des courants de 30 mA pendant plusieurs heures.

Ces deux demi électrodialyseurs sont assemblés par des tiges de serrage permettant d'intercaler le porte membrane dans une position parfaitement repérée.

L'étanchéité est assurée par des joints torriques.

IV. 2 *2) SONDES DE MESURE DU POTENTIEL*

Les mesures de E_{st} potentiel avec courant et $E_M(t)$ potentiel de surtension à l'interruption du courant sont effectuées avec la même paire de sondes.

Il s'agit d'électrodes au calomel prolongées par un tube souple en silicone et par un capillaire qui permet une mesure ponctuelle du potentiel.

La jonction électrique est assurée par une solution de KCl saturée gélifiée par de l'agarose à 4 %.

L'extrémité du capillaire est rodée de telle sorte que la surface extérieure du gel soit perpendiculaire aux lignes de champ (le diamètre intérieur est de 0,8 mm).

Deux puits placés de chaque côté de la membrane permettent de positionner d'une façon rigoureusement reproductible les deux sondes. La distance entre les deux extrémités des capillaires est environ 12 mm.

La dissymétrie électrique existant entre ces deux électrodes de mesure plongeant dans une même solution ne dépasse jamais 0,05 mV.

IV. 2 *3) PROBLEMES DE THERMOSTAT*

Nous verrons dans la discussion sur la précision des mesures qu'il est indispensable d'obtenir une stabilité de 10^{-2}° C dans l'électrodialyseur.

Une telle précision n'est possible que si la salle d'expérience est elle-même thermostatée. Nous avons donc utilisé une salle spéciale, sans fenêtres, dans laquelle un conditionneur d'air assure une température de 25°C ± 0,2°C qui améliore aussi la stabilité des appareils électroniques.

L'électrodialyseur est thermostaté par circulation dans une double jaquette à 25°C ± 0,01°C (régulation proportionnelle à sonde de platine). Par ailleurs, le réservoir du circuit hydraulique est thermostaté directement par un thermostat plongeur et le grand volume de liquide garantit des fluctuations inférieures à $2 \cdot 10^{-2}$°C au niveau de la membrane.

Les températures sont suivies à l'aide d'un thermomètre électronique à sonde de Pt (précision 0,01°C entre 23° et 27°C).

IV. 2 *4) L'ELECTRONIQUE DE MESURE*

Un schéma général est donné figure 6.

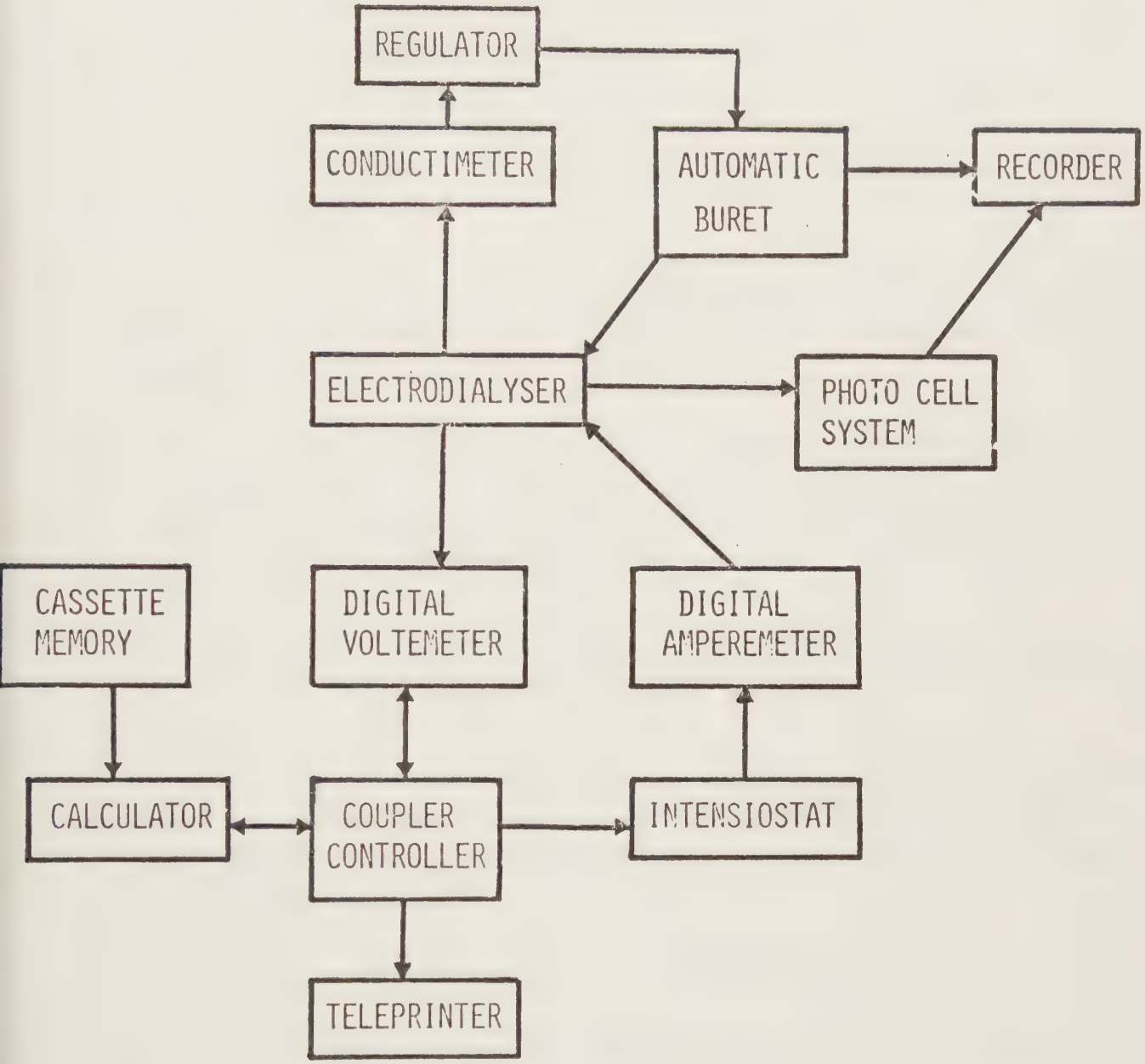


Figure 6

Principe de connection des appareils de mesure et du système d'acquisition de données .
L'appareillage de thermostatation et de mesure de la température n'est pas représenté .

On peut distinguer 3 circuits distincts :

- injection de courant et mesure des différents potentiels
- régulation de la concentration du compartiment 2
- mesure de la variation de volume du compartiment 2

Ces trois circuits ne sont pas systématiquement utilisés simultanément.

En effet, il n'est pas possible de réguler la concentration pendant la mesure du flux volumique puisque cette régulation implique l'addition de solution.

Par contre, la mesure des différents potentiels est effectuée avec régulation de concentration, ce qui permet de maintenir indéfiniment le système dans un état stationnaire, et d'étudier la reproductibilité de la mesure.

IV. 2 4) 1 *Le circuit d'injection de courant et de mesure des potentiels*

Nous avons déjà décrit un système de ce type (14), permettant d'accéder aux concentrations interfaciales et aux épaisseurs de couches de polarisation. Ses possiblités sont ici étendues aux mesures et calculs de $\Delta\mu_s$, $\Delta\pi_s$, ΔE.

La chronologie d'une mesure est la suivante :

- l'intensiostat permet d'injecter une densité de courant connue entre les électrodes de l'électrodialyseur.

- une fois le régime stationnaire atteint, la calculatrice par l'intermédiaire du coupleur contrôleur commande au voltmètre d'effectuer la mesure du potentiel avec courant E_{st}. Ce potentiel est mis en mémoire.

- l'intensiostat piloté reçoit l'ordre de couper le

le courant et l'horloge interne du coupleur contrôleur assure l'échantillonnage du potentiel de surtension par commande du voltmètre tous les Δt secondes. La relaxation avec un gel de 1mm est assez lente, nous avons donc utilisé un Δt de 3 secondes.

- dans une dernière phase les résultats mis en mémoire dans la calculatrice sont exploités automatiquement, imprimés et le système réinitialisé.

Le programme de calcul et de gestion du système représente environ 4.000 pas de programme et 50 constantes (calculatrice Hewlett Packard, modèle 9810).

Pour chaque mesure, on obtient en sortie d'imprimante :

B, C^n, $\Delta\pi_s$, $\Delta\mu_s$, E_{st}, $\bar{E}$, $\bar{R}$, E_s, E^n_{so}, E^n_s, E^n_d, $\overline{\Delta E}$ et ΔE
(J_s est calculé en différé à cause de la nécessité de connaitre J_v).

De plus, un calcul statistique de régression linéaire permet d'évaluer la corrélation entre les points expérimentaux de la relaxation du potentiel de surtension et la loi calculée en II fonction de la racine carrée du temps. Pour les expériences retenues, cette corrélation est toujours supérieure à 0,999. La principale originalité du programme est sa possibilité de s'adapter à tous les types de profils et à n'importe quelle concentration interfaciale. En effet une partie de la mémoire est utilisée pour stocker sous forme de tableau les paramètres variables avec la concentration comme t^o_1, D, $t_{1\ (ap)}$, Λ. Un test conditionnel en cours de programme permet d'utiliser les valeurs correspondant réellement à la situation en cours de dépouillement sans intervention de l'opérateur.

IV. 2 *4) 2 Le circuit de régulation du compartiment 2*

Le régulateur utilisé (URECTRON 4 SOLEA) commande une burette automatique à moteur pas à pas qui injecte la solution de régulation dans le compartiment 2. Le signal

électrique de référence est la conductivité de la solution qui est mesurée par une cellule de conductivité classique.

Un problème électronique de mesure de conductivité en présence d'un autre champ électrique et d'une mesure de potentiel se pose à ce niveau. Il peut être résolu en utilisant un intensiostat et un voltmètre différentiel entièrement flottants. La mise à la terre est effectuée alors par l'une des électrodes de la cellule de conductivité.

Dans ces conditions la régulation de la concentration, l'injection de courant et la mesure du potentiel E_{st} peuvent être effectués simultanément.

Le volume de solution ajouté est prélevé sur le répétiteur analogique de la burette et enregistré en fonction du temps.

IV. 2 4) 3 *Mesure de J_v*

Cette mesure est effectuée en suivant la variation de volume du compartiment 2 par l'intermédiaire d'un capillaire calibré de 1 mm de diamètre . Un suiveur de niveau délivre un potentiel proportionnel à la position du ménisque et permet l'enregistrement de ce déplacement en fonction du temps.

Nous avons constaté un bruit de fond assez important, provoqué par les variations de débit de la pompe péristaltique. En effet, la pression dynamique exercée sur la membrane déforme celle-ci plus ou moins d'où un déplacement parasite dans le capillaire de mesure. Pour neutraliser au maximum cet effet, le temps de la mesure a été porté à plusieurs heures et la hauteur d'eau mesurée dans un tube latéral a été ajusté manuellement à une hauteur constante en agissant soit sur l'alimentation de la pompe, soit sur la hauteur du réservoir général.

Ce problème de déplacement de la membrane est en cours

d'étude au laboratoire car il se pose encore avec plus d'acuité dans le cas des mesures où l'on applique une différence de pression.

V - RESULTATS

Les résultats présentés ici concernent principalement les conséquences du contrôle hydrodynamique de la couche de polarisation sur le comportement de la membrane. Nous examinerons les courbes intensité potentiel, les variations des nombres de transport d'eau et d'ions avec la densité de courant, l'évolution des concentrations interfaciales et des potentiels en jeu dans le système.

L'interprétation des mesures de flux et de forces par l'intermédiaire de la thermodynamique des processus irréversibles ainsi que le calcul et l'exploitation des coefficients phénoménologiques sont donnés dans l'article II.

V. 1 GÉNÉRALITÉS

Nous utilisons une membrane échangeuse de cations non commerciale (37), membrane K, dont la matrice est constituée de polyéthylène sulfoné en phase vapeur. Ses caractéristiques principales dans NaCl 0,1 M sont :

épaisseur : 0,026 cm
capacité : 1,37 meq/g sec
gonflement : 65 % d'eau g/sec

Cette membrane n'est pas tramée et elle est pratiquement transparente, ce qui est l'indice d'une bonnne homogénéité au niveau microscopique.

Nous avons vu dans les chapitres III et IV que certains paramètres devaient être étalonnés (α_s, α_{so}^n) ou connus en fonction de la concentration $C^n(t_{1\,(ap)}, \Delta E_j)$.

V. 1 1) *ETALONNAGE de* α_s, α_{so}^n

La mesure est effectuée sans gel avec une forte agitation aux deux interfaces de la membrane.(Epaisseur des couches de polarisation inférieure à $2\ 10^{-5}$ m).L'intensité de courant utilisée est de ± 3 mA. Les résultats sont donnés dans le tableau 2.

Les résultats permettent de vérifier les relations |42|

Ceci confirme que la résistance de la membrane ($\bar{R}$) varie très peu pour des concentrations extérieures de 100 à 50 moles m^{-3}.(Des mesures de conductibilité par la méthode longitudinale (25) avaient donné une variation inférieure à 2 % dans ces conditions).

En utilisant pour les solutions de NaCl les valeurs des conductibilités suivantes (31)

$$\chi_{0,1} = 1,0674\ 10^3\ \Omega^{-1}m^{-1}$$

$$\chi_{0,05} = 0,5553\ 10^3\ \Omega^{-1}m^{-1}$$

il vient:

$$\alpha_{so}^n = 1,497\ 10^4 \pm 0,003\ 10^4\ m^{-1}$$

$$\alpha_s = 1,400\ 10^4 \pm 0,003\ 10^4\ m^{-1}$$

Nous indiquons une incertitude de 0,2 %.

Cette bonne précision est justifiée par les points suivants :

solution 1 mole m^{-3}	solution 2 mole m^{-3}	Potentiel (mv)		Valeur moyenne (mv)	R Ω
		I = -3 mA	I = +3 mA		
100	100	$-83,6_1$	$83,7_2$	$83,6_6$	R_1 = 27,89
100	50	-138,7	106,3	122,5	R_2 = 40,83
50	50	-158,9	158,7	158,8	R_3 = 52,93
50	100	-103,9	136,1	120,0	R_4 = 40,00

Table 2

Valeurs expérimentales de E_{st} nécessaires pour le calcul des constantes dimensionnelles α_s et α^n_{so}.

- Nous avons vérifié à l'aide d'une sonde de platine que la température est bien égale à 25°C ± 0,02° C, ce qui conduit à une incertitude inférieure à 0,1 % sur la conductivité

- Les solutions sont préparées par pesée et dans des fioles jaugées de précision de 5 litres.

- On peut facilement évaluer l'influence des couches de polarisation. Leurs épaisseurs ne peuvent excéder dans les conditions hydrodynamiques où nous travaillons 2 à 3 10^{-3} cm. La distance entre les deux sondes est d'environ 1,2 cm. Soit 0,5 % de la résistance est concernée par les deux couches. La densité de courant utilisée provoque des variations de concentrations interfaciales très faibles (2 à 3 %) et la variation résultant de la résistance est donc parfaitement négligeable.

- Les mesures effectuées après démontage et remontage de l'électrodialyseur, renouvellement des solutions et équilibrage thermique sont reproduites avec une précision de l'ordre de 0,1 %.

C'est cette précision expérimentale que nous prendrons comme référence, ce qui conduit une fois les calculs effectués à une précision de l'ordre de 0,2 % sur α_s et $\alpha_{so}{}^n$. Les équations |41| permettent également de calculer, d'une part la résistance de la membrane dans nos conditions expérimentales (s = 2,584 cm^2).

$$\bar{R} = 0,77\,\Omega \pm 0,03\,\Omega$$

et d'autre part, de comparer les chutes ohmiques dans les solutions avec les mesures de conductibilité de la littérature :

$$\frac{R_3 - \bar{R}}{R_1 - \bar{R}} = \frac{\chi_{0,10}}{\chi_{0,05}}$$

Ce recoupement est effectué à mieux que 0,1 %.

Il est évident que la précision relative sur $\bar{R}$ (et également sur ΔE) n'est pas bonne du fait que, dans la

chute ohmique totale mesurée, la résistance de la membrane ne représente que 2 à 3 %. C'est pour cette méthode, la principale limitation que l'on retrouve d'ailleurs dans les méthodes de substitution (33) et qui fait que les mesures ne peuvent être effectuées que pour des concentrations pas trop diluées.

On peut envisager de rapprocher les sondes de la membrane mais un effet d'écran peut se produire (38) et d'autre part, les incertitudes relatives dues au positionnement des sondes et aux déformations soit électrophorétiques, soit mécaniques de la membrane ont tendance à augmenter.

Nous pensons néanmoins qu'un facteur 5 en précision peut encore être gagné par une meilleure construction de la cellule (ce problème est en cours d'étude au laboratoire).

V. 1 2) *VARIATIONS DE $t_{1(ap)}$ ET ΔE_j avec C^n*

La méthode décrite dans III.6.2 permet de mesurer ces deux paramètres dans la même expérience (même cellule que précédemment). Les résultats sont présentés figure 7.
L'incertitude sur $t_{1(ap)}$ est de l'ordre de 0,2 %.
L'incertitude sur ΔE_j est au maximum de 0,1 mV.

Nous présentons également la variation de $t_{1(ap)}$ mesuré dans les mêmes conditions pour la membrane *non tendue*.

On peut remarquer qu'il existe un écart non négligeable entre les deux courbes et que la membrane tendue présente une permsélectivité plus importante. Il s'agit d'un phénomène réversible, la membrane reprenant, détendue le nombre de transport préalablement mesuré. Aucune étude n'a été faite à notre connaissance sur l'effet de la tension mécanique sur les membranes échangeuses d'ions et ceci justifiera une étude ultérieure.

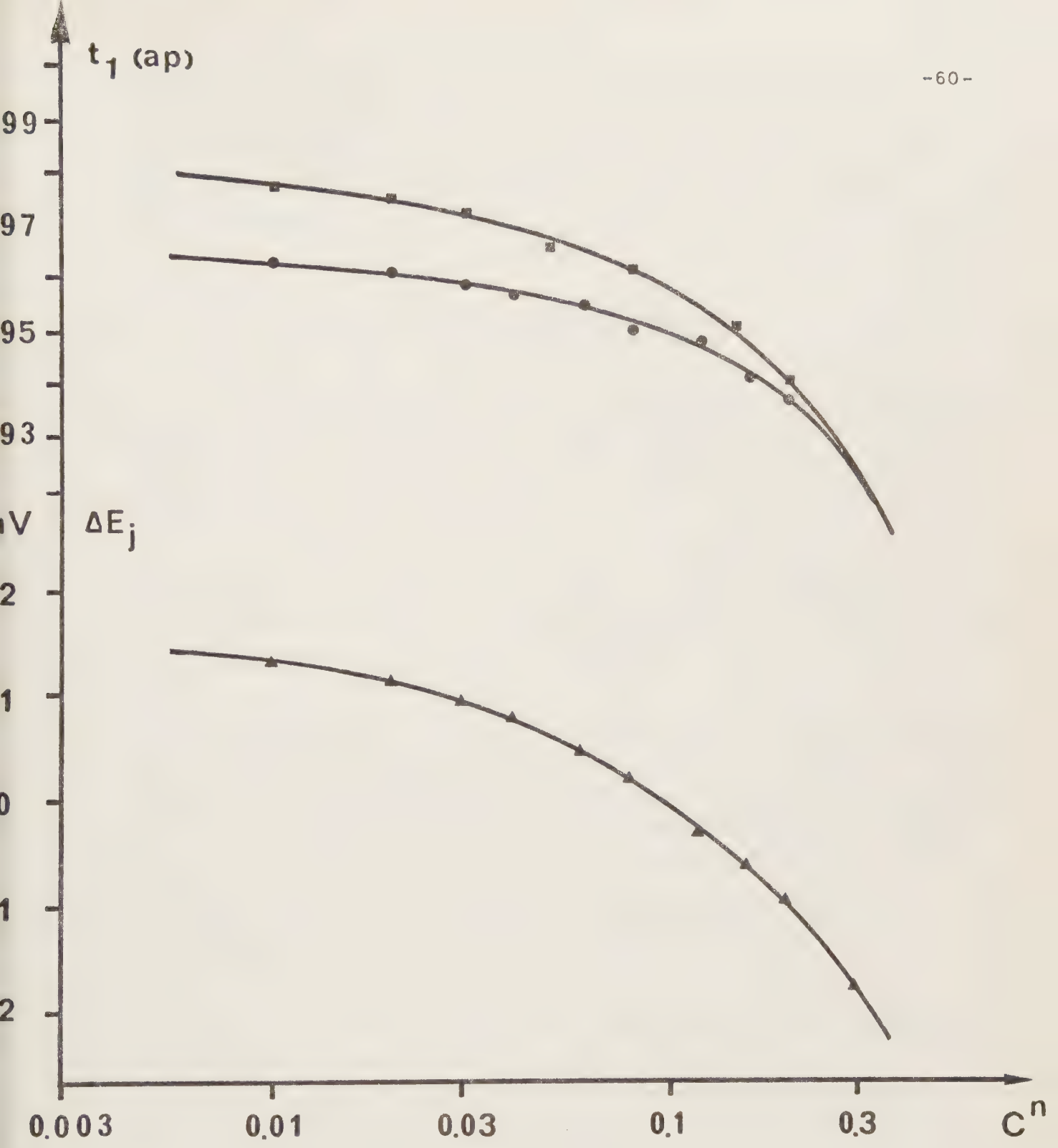


Figure 7

Variation du nombre de transport apparent du cation mesuré par potentiel de membrane .

C = 0,1 mole/l côté 1 , concentration C^n variable côté 2

- ■ Membrane tendue
- ● Membrane non tendue
- ▼ Etalonnage du potentiel de jonction des sondes de mesures (voir texte)

Membrane K t = 25°C

Nous avons pris la précaution de travailler sur le même échantillon tendu une fois pour toutes et des potentiels de membranes effectués à titre de contrôle à plusieurs mois d'intervalle ont donné des résultats situés dans la plage d'incertitude.

V.2. POLARISATION EN PRÉSENCE D'UN GEL

Nous présentons figure 8 les variations des concentrations interfaciales, la résistance de membrane, ainsi que l'évolution des différents potentiels en jeu en fonction de la densité de courant (cas de profils 1 et 2).

La concentration interfaciale C^n dépend pratiquement linéairement de la densité de courant et ceci jusqu'à des polarisations élevées. (la légère courbure est due aux variations des nombres de transport $t_{1(ap)}$ et t_1^o).

Ce résultat n'est jamais obtenu en convection naturelle verticale (11) (10) (39) du fait même des lois de la convection naturelle (figure 9) On peut, par contre, l'observer en convection forcée (40) (14) mais seulement pour les faibles polarisations. Pour les fortes polarisations la dispersion des épaisseurs de couche de diffusion (et des distributions de courant) en différents points de la membrane explique les écarts avec la linéarité (40).

Le gel semble donc bien, comme nous le souhaitions régulariser les épaisseurs de couche de polarisation. En conséquence, les concentrations interfaciales locales sont peu dispersées et les distributions de courant uniformes.

La courbe intensité potentiel obtenue présente un plateau presque idéal, qu'il est habituellement difficile d'observer sauf en convection naturelle horizontale (41) ou lorsque la mesure est effectuée dans des électrodialyseurs

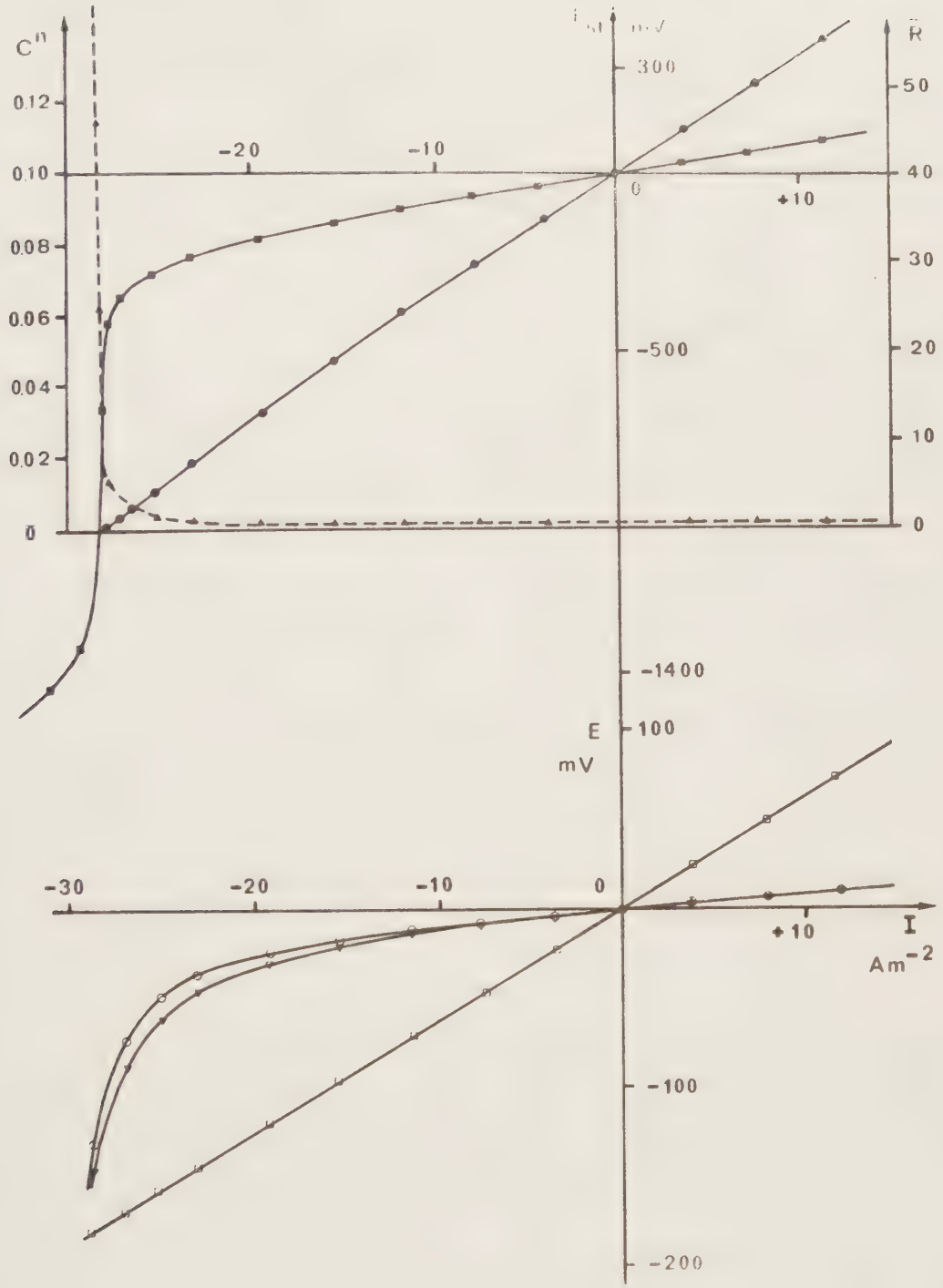


Figure 8

Résultats obtenus dans les cas de profils 1 et 2 pour la membrane K, NaCl 0,1 M, épaisseur du gel 1,09 10^{-3} m, t = 25°C

- ■ Courbe intensité potentiel (E_{st}) entre les deux sondes de mesure
- ● Variation de la concentration interfaciale C^n avec I
- ▲ Résistance de la membrane $\bar{R}$
- □ Chutes ohmiques dans les solutions ($E_{so}^{n} + E_s$)
- ○ Chutes ohmiques dans la couche de polarisation (E_s^n)
- △ Chutes non ohmiques ($\Delta E + E_d^n$)

industriels à une distance assez importante de l'entrée des fluides (42) (43). On explique habituellement l'étalement du plateau polarographique par le fait que localement, le courant limite est atteint pour certains points de la membrane avant d'autres. D'où l'observation d'une situation moyenne. Cet étalement est également constaté en convection naturelle verticale pour des raisons identiques (figure 9).

BLOCK et KITCHENER (44) signalent que le type de membrane et en particulier sa microstructure peut influencer l'idéalité du plateau. La courbe intensité potentiel mesurée avec une membrane très différente de celle que nous utilisons (membrane ASAHI tramée) donne néanmoins avec le gel un plateau très net (figure 10). Ces résultats confirment les conclusions tirées des variations des concentrations interfaciales : le gel contrôle correctement le phénomène de polarisation.

La coïncidence entre le saut de potentiel E_{st} et le point où la concentration interfaciale tend vers zéro est excellente (figures 8, 9 et 10).

Nous n'avons pas mesuré les variations de pH produites dans la zone critique car le gel d'agarose est détruit rapidement par ces variations.

L'utilisation d'un gel plus résitant aux pH extrêmes devrait permettre d'étudier les relations entre polarisation de concentration et apparition du phénomène de décomposition de l'eau qui ne sont peut être pas toujours liées (45).

On peut observer une grande stabilité dans le temps des concentrations interfaciales et des potentiels, même au voisinage de la densité de courant critique.

Ceci est dû, d'une part à la régulation des concentrations des solutions et d'autre part, à l'absence d'oscillations convectives que l'on constate parfois dans la zone de courant limite (46) en particulier en convection naturelle.

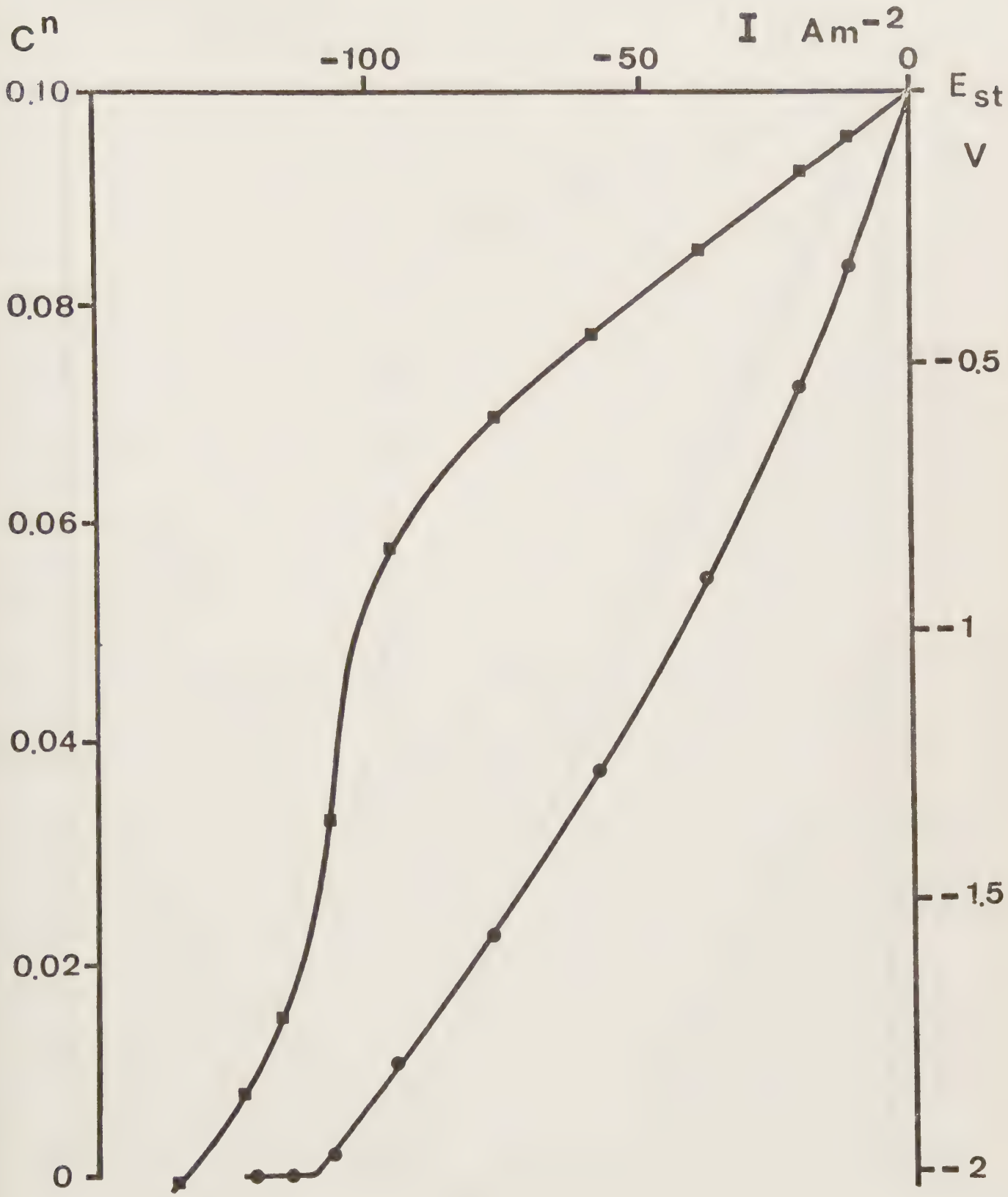


Figure 9

Exemple de courbe intensité potentiel ■ et de variation de la concentration interfaciale ● en convection naturelle verticale . Seule l'interface 2 est polarisée, l'interface 1 subit une convection par écoulement rapide (25 m s^{-1}) (cas du profil 1)

Membrane K sans gel, NaCl 0,1 M t= 25°C

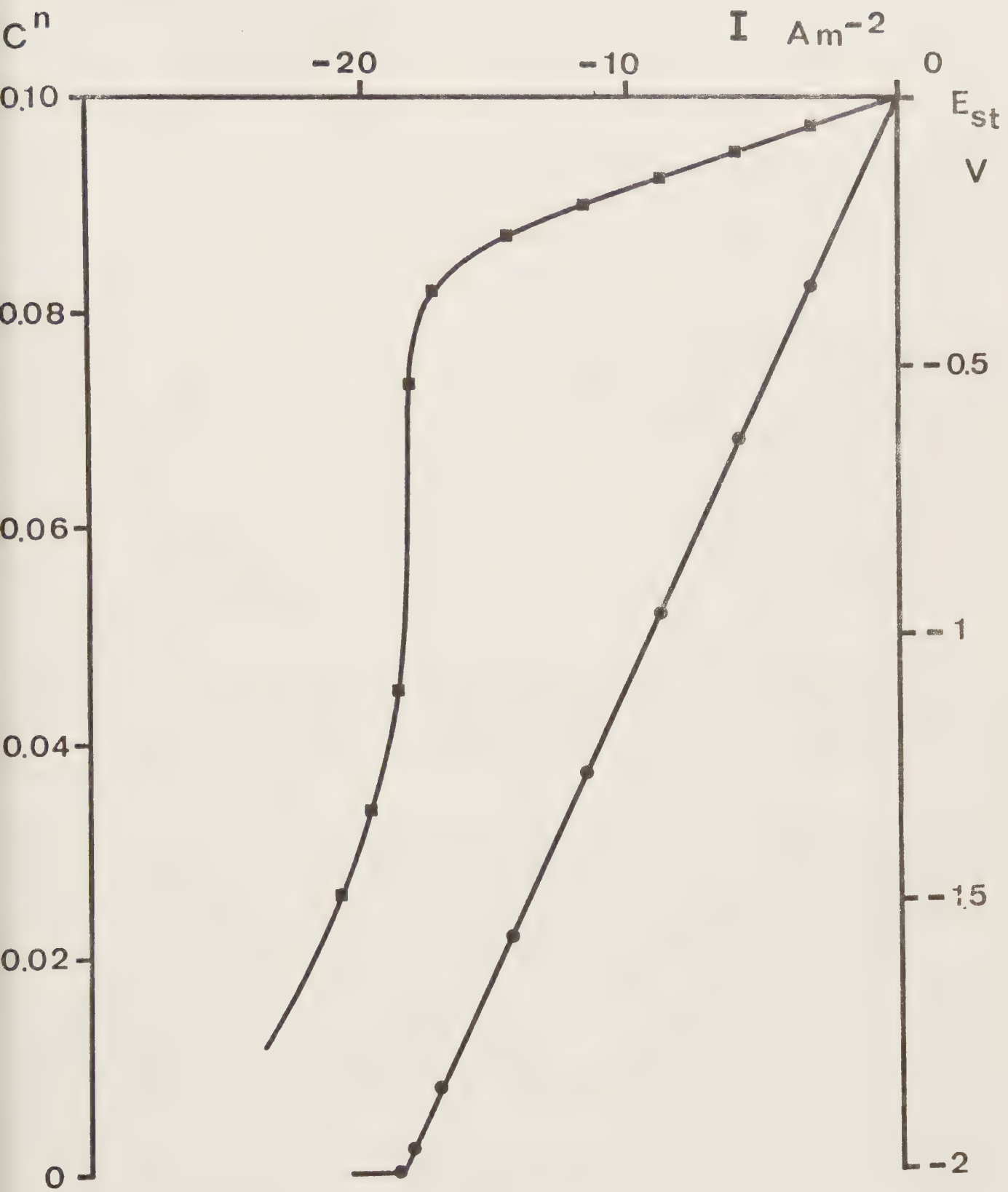


Figure 10

Courbe intensité potentiel ■ et variation de la concentration interfaciale ● dans le cas du profil 1 avec gel .
Membrane ASAHI K 101 , NaCl 0,1 M t = 25°C
Epaisseur du gel $1,23\ 10^{-3}$ m.

Cette stabilité est mise à profit pour la reproductibilité des mesures. Par exemple, la dispersion des résultats de concentrations interfaciales n'excède pas $\pm$ 0,2 %.

La résistance de la membrane reste pratiquement constante en dehors de la zone critique et ceci quel que soit le sens de passage du courant ($\overline{R}$ = 0,78 Ω $\pm$ 0,03 Ω), valeur en accord avec celle obtenue sans gel.

Cette mesure sert de test de fiabilité car il est aisé de voir à partir des équations |31| et |32| que le calcul de $\overline{E}$ et donc de $\overline{R}$ est très sensible aux différentes erreurs expérimentales.

La partie correspondant à la zone critique (figure 8) est très intéressante car elle montre l'apparition de la surtension due à la décomposition de l'eau qui s'ajoute à la résistance de la membrane.

Cette surtension se manifeste brutalement, ce qui prouve que les concentrations interfaciales locales tendent vers zéro pratiquement simultanément en tous les points de la membrane.

La variation de E_{st} est pratiquement proportionnelle à la densité de courant jusqu'à environ 50 % de polarisation. En effet E_d^n , $\overline{\Delta E}$ et E_s^n potentiels non ohmiques, d'ailleurs minoritaires, présentent un caractère pratiquement ohmique aux faibles polarisations. On peut donc dire que contrairement aux conclusions de MEARES et al (19) le seul fait d'un comportement ohmique du système ne peut être considéré comme une preuve d'une polarisation de concentration négligeable.

Enfin, il est aisé à partir de l'ensemble de ces mesures d'obtenir avec des précisions satisfaisantes ΔE, $\Delta\pi_s$, $\Delta\mu_s$ en fonction de la densité de courant (voir les résultats dans le mémoire II).

V.3 INFLUENCE DE LA POLARISATION SUR LES FLUX MESURÉS

L'influence de la densité de courant sur les flux mesurés et plus particulièrement sur les nombres de transport d'eau et d'ions a déjà été discutée dans la littérature (une revue peut être trouvée dans 30), mais souvent le phénomène de polarisation de concentration est négligé ou étudié qualitativement.

Comme nous disposons de méthodes permettant, d'une part, de dilater l'effet de la polarisation sur les flux (profils 1 et 2) et d'autre part, d'effectuer des mesures de flux en s'affranchissant totalement de celle-ci (profils 3 et 4), l'influence de la polarisation peut être aisement mise en évidence (figure 11).

On peut constater l'indépendance de t_v et t_1 avec I dans tous les cas. Pourtant les valeurs numériques obtenues sont très différentes selon le profil étudié. Les nombres de transport recherchés (définis à $\Delta\pi_s$ et $\Delta p = 0$) sont naturellement ceux correspondant à la méthode EQUI.

On peut dire succintement que l'indépendance des nombres de transport avec I ne peut être considérée comme une preuve de l'absence de polarisation pendant la mesure des flux. Ceci vient confirmer, dans des conditions hydrodynamiques parfaitement connues, des résultats antérieurs (9) (47) (6) en particulier sur le nombre de transport d'eau.

L'interprétation complète de ces résultats nécessite la connaissance des valeurs numériques des coefficients phénoménologiques et sera développée dans le mémoire II.

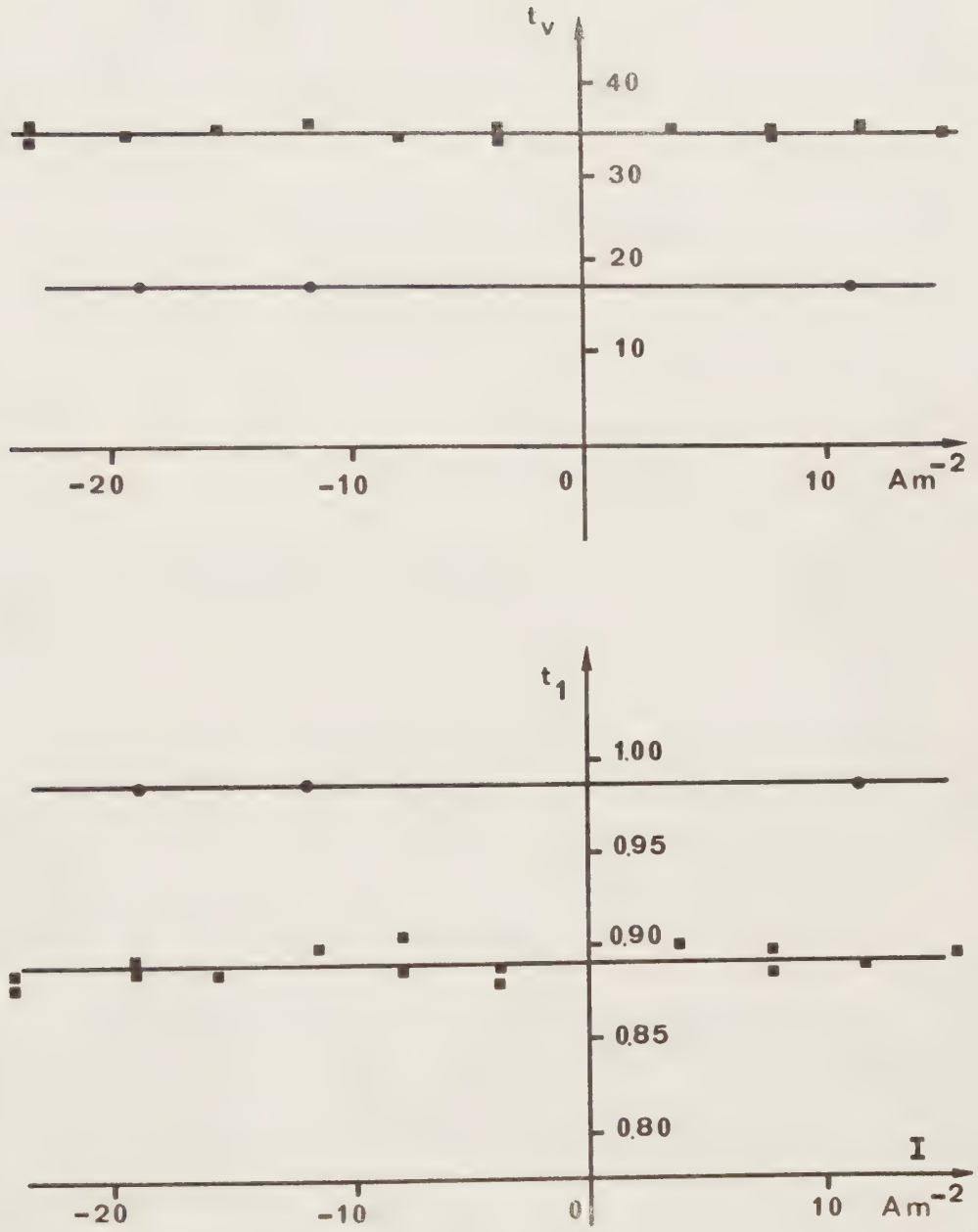


Figure 11

Nombres de transport volumique et du cation dans les quatre cas de profils .

■ Profils 1 et 2

● Profils 3 et 4 méthode EQUI avec C_o^n = 30, 50, 150 moles m^{-3}

L'incertitude sur t_1 est 1% , sur t_v : 2%

Membrane K, épaisseur du gel 1,09 10^{-3} m , t = 25°C

V.4. RÉSULTATS OBTENUS PAR L'INTERMÉDIAIRE DE LA DIFFUSION DE RELAXATION

Nous avons vu que la pente de la variation des concentrations interfaciales en fonction du temps dépend entre autre, des flux que subit la membrane avant et après coupure du courant.

V.4. 1) *CALCUL DE J_s, CAS GENERAL*

d'après l'équation |25|

$$J_s = -p \frac{\sqrt{\pi D}}{2} + J_s^o + t_1^o \frac{I}{F} - C^n J_v^o + C^n J_v$$

Le tableau 3 donne pour deux cas de profils, la comparaison entre les résultats obtenus par régulation de concentration et ceux par relaxation.

L'incertitude sur p mesuré par relaxation est inférieure à 1 %, sur C^n de l'ordre de 0,2 %. Les valeurs de J_s^o , J_v, J_v^o qui sont minoritaires (tableau 3) sont données avec une précision de $\pm$ 5 %. Ceci conduit à J_s connu avec une précision de l'ordre de $\pm$ 1 %.

L'accord entre les deux méthodes prouve que les hypothèses faites lors du calcul de diffusion de relaxation sont raisonnables et en particulier que les variations de J_s^o et J_v^o avec t après la coupure de courant n'influencent pas sensiblement la pente.

Cette nouvelle méthode présente des avantages par rapport aux mesures classiques de J_s :

-elle est très rapide car elle se ramène à la mesure de la relaxation du potentiel de surtension après l'interruption du courant (étant admis qu'il est nécessaire de connaitre J_s^o , J_v, J_v^o par ailleurs).

OFIL	I	t_1^0	p	$10^9 D$	$10^8 J_v$	c^n	$10^8 J_v^0$	$10^5 J_s^0$	$10^5 J_s$ relaxation	$10^5 J_s$ regulation
	-3,87	0,386	0,72	1,49	-2,4	86,6	-1	0,4	-3,54	-3,57
	-7,74	0,386	1,34	1,49	-4,9	73,6	-1,8	0,8	-7,11	-7,14
	-11,6	0,387	2,03	1,50	-7,3	60,1	-2,6	1,1	-10,8	-10,7
1	-15,5	0,388	2,74	1,51	-9,7	46,8	-4,0	1,5	-14,4	-14,3
	-19,3	0,389	3,43	1,52	-12,2	32,9	-5,0	2	-17,9	-17,8
	-23,2	0,390	4,01	1,53	-14,6	18,9	-6,3	2,3	-21,1	-21,4
	-25,2	0,392	4,40	1,54	-15,8	11,7	-6,7	2,5	-23,1	-23,2
	-1,93	0,388	0,335	1,50	-3,5	52,3	-3,4	1,3	-0,64	-0,70
	+3,87	0,387	-0,693	1,49	-0,55	73,4	-1,8	0,7	+4,71	+4,80
4	+7,74	0,386	-1,35	1,49	1,5	87,1	-1,0	0,3	8,24	8,25
	+11,61	0,385	-2,00	1,48	3,7	100,7	0	0	11,8	11,8
	+15,48	0,385	-2,66	1,48	5,3	114,5	0,8	-0,5	15,7	15,5

Table 3

Comparaison des valeurs de J_s mesuré par les méthodes de relaxation ou de régulation .

Profil 1 $C_o^n = C = 100$ moles m^{-3}

Profil 4 $C_o^n = 50$ moles m^{-3} $C = 100$ moles m^{-3}

Les valeurs de J_s par régulation sont des résultats lissés.

Membrane K, gel d'épaisseur 1,09 10^{-3} m, NaCl, t = 25°C, Unités S.I.

-elle peut être appliquée même aux très faibles concentrations et donc aux très faibles flux puisque le potentiel mesuré ne dépend que du profil de concentration et non pas de l'ordre de grandeur du flux. Par contre, si on désire une précision de l'ordre du pour cent, cette méthode n'est valable qu'avec l'utilisation d'un gel à cause de la dispersion des épaisseurs de couche de polarisation dans les autres cas de contrôles hydrodynamiques.

V.4. 2) *CALCUL DE* J_s^o

Ce calcul est effectué à partir de la connaissance du profil de concentration dans le gel pour I = 0 (figure 2). Il est nécessaire de connaître δ_m.

L'équation |22| s'applique dans le cas des profils 3 et 4. Nous donnons deux exemples de calcul de δ_m à partir des deux concentrations C_o^n = 50 moles m^{-3} et C_o^n = 150 moles m^{-3}

L'accord entre les deux valeurs calculées est excellent (tableau 4). Il est alors possible de calculer J_s^o à partir de l'équation |21| (tableau 5).

La précision obtenue est un peu moins bonne que par régulation mais ici encore, le temps de mesure est considérablement réduit. En effet, par régulation, le système est suivi environ 12 heures alors que la vitesse de mesure des concentrations interfaciales est simplement limitée par l'établissement de l'équilibre quasi stationnaire à I = 0, soit 15 minutes environ.

De même que pour J_s, cette méthode est également applicable aux très faibles concentrations.

Profil	I	C^n	C_o^n	$10^9 D$	$10^8 J_v$	p	$10^3 \delta_m$ (m)
3	-11,80	100	150	1,48	-3,76	2,01	1,09
4	11,38	100	50	1,48	3,57	-1,97	1,09

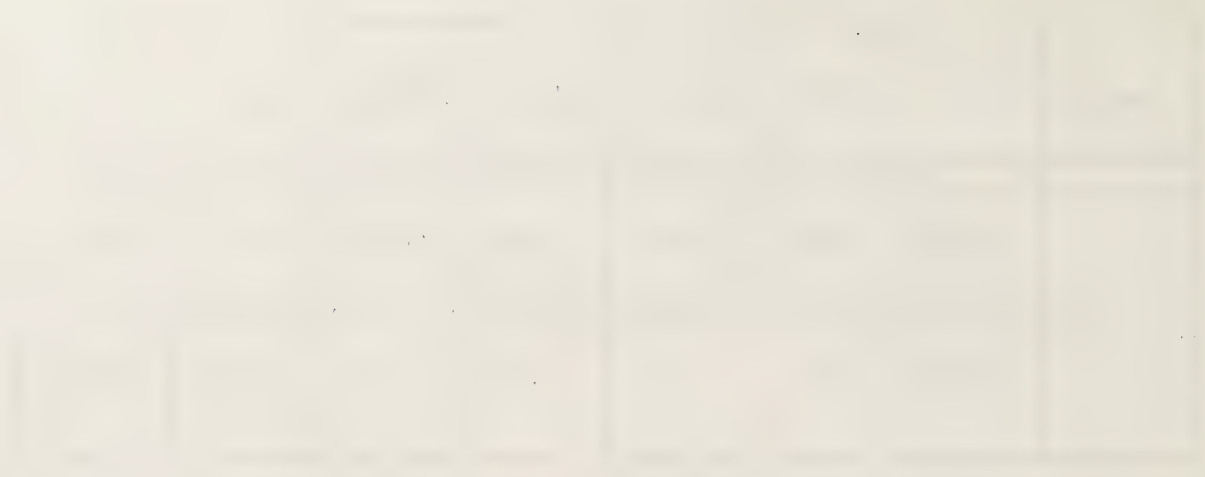
Table 4

Calcul de l'épaisseur du gel à partir de l'équation |23| dans les cas de profils 3 et 4.
Membrane K, NaCl , t = 25°C Unités S.I.

C_o^n	C^n	$10^9 D$	$10^8 J_v^\circ$	$10^5 J_s^\circ$ calcul.	$10^5 J_s^\circ$ regulation
150,0 ±0,3	138,6 ±0,5	1,48	1,4	-1,3 ±0,1	-1,34 ±0,05
50,0 ±0,1	59,2 ±0,3	1,50	-2,6	1,1 ±0,1	1,04 ±0,05

Table 5

Comparaison des valeurs de J_s° calculées à partir des profils de concentration pour I=0 et mesurées par régulation .
Membrane K, NaCl, t=25°C, Unités S.I.



CONCLUSION

Nous avons décrit et testé dans cette première partie les méthodes nécessaires pour la description et le contrôle d'un système membrane échangeuse d'ions/film de polarisation y compris les mesures des forces aux bornes de la membrane (sauf Δp).

L'utilisation d'un matériau bicouche membrane échangeuse d'ions et gel d'agarose permet d'obtenir une couche de polarisation bien adaptée au contrôle des concentrations interfaciales et donc de s'affranchir des limitations hydrodynamiques habituelles. Tous les résultats expérimentaux :

-courbes intensité potentiel présentant un plateau polarographique très net

-variation linéaire des concentrations interfaciales avec la densité de courant

-apparition très brutale de la surtension de décomposition de l'eau

sont en accord avec une bonne uniformité des situations locales en chaque point de la membrane.

On peut donc être assuré que chaque point de la membrane subit les mêmes flux et forces.

Nous avons appliqué une théorie plus complète de la diffusion de relaxation afin de tenir compte, d'une part de l'influence du flux électroosmotique sur le profil de concentration dans la couche de polarisation et d'autre part, de la rétrodiffusion et de l'osmose au cours de la relaxation.

Nous avons montré que ce traitement permet d'accéder non seulement aux concentrations interfaciales, mais également à l'épaisseur de la couche de polarisation et aux flux de sel à travers la membrane.

Les méthodes d'analyse de profil qui avaient été définies précédemment (10) sont développées ici et les résultats confirment que la méthode EQUI permet de mesurer les flux et donc les nombres de transport volumique et ioniques réellement à $\Delta\pi_s = 0$.

Enfin une méthode d'accès aux forces (et en particulier ΔE) aux interfaces de la membrane a été mise au point pour n'importe quelle situation de profil de concentration. Les résultats correspondants seront plus particulièrement détaillés et exploités dans le mémoire suivant.

A	constante définie dans l'équation |27|
$a_{\pm}$	activité moyenne d'une solution de NaCl de concentration C
$a_{\pm}^{n}$, $a_{\pm o}^{n}$	activité moyenne d'une solution de NaCl de concentration C^n, C_o^n (t) est placé à la suite, dans le cas où ces valeurs dépendent du temps.
B	constante définie dans l'équation |27|
C	concentration molaire côté 1
C^n	concentration interfaciale côté film de polarisation n=1,2,3,4 selon les profils (figure 1)
C_o^n	concentration molaire côté 2
C_r	concentration de régulation (mesure de Js)
$C^n(x,t)$	concentration molaire à la distance x de l'interface au temps t de la diffusion dans la couche de polarisation
$C^n(t)$	concentration interfaciale au temps t de la diffusion
D	coefficient de diffusion en solution
e	épaisseur de la membrane
E_{j1} E_{j2}	potentiels de jonction définis en III.6.2.
E_d^n	potentiel de diffusion dans la couche de polarisation
$E_s, \bar{E}, E_s^n, E_{so}^n$	chutes ohmiques dans respectivement : solution 1, membrane, couche de polarisation, solution 2 (Cf. tableau 1)
$E_M(t)$	potentiel mesuré après l'interruption du courant au temps t de la relaxation
E_o	potentiel de NERNST
F	le Faraday
H	constante définie dans l'équation |27|
i	intensité de courant
I	densité de courant
J_v	vitesse volumique à travers la membrane, cas général
J_v^o	vitesse volumique pour I=0 (osmose)
J_s	densité de flux de NaCl à travers la membrane, cas général
J_s^o	idem pour I=0 (diffusion d'électrolyte)
k	constante définie dans l'équation |34|
M_3	masse molaire de l'eau
P	pression hydrostatique
p	pente de la droite de relaxation
R	constante des gaz parfaits

$R_s, \bar{R}, R_s^n, R_{so}^n$ résistances ohmiques respectivement dans solution 1, membrane, couche de polarisation, solution 2.

R_1, R_2, R_3, R_4 résistances définies dans l'équation |41|

S surface de la membrane

T température absolue

t le temps

t_i nombre de transport vrai de l'espèce i dans la membrane

$t_{i(ap)}$ nombre de transport apparent de l'espèce i dans la membrane
i=1,2,3 respectivement pour l'eau, le cation et l'anion

t_v nombre de transport volumique

t_1° nombre de transport de Na^+ en solution

$\bar{V}_3, \bar{V}_{Ag}, \bar{V}_{AgCl}$ volumes molaires partiels (Eau, Ag, AgCl)

x distance à la membrane

Δ opérateur différence entre côtés 1 et 2 de la membrane

$\overline{\Delta E}$ potentiel de membrane

ΔE potentiel entre les deux interfaces de la membrane

$\Delta\pi_s$ différence de pression osmotique entre côtés 1 et 2 de la membrane

$\Delta\mu_s$ différence de potentiel chimique du sel entre côtés 1 et 2 de la membrane

ϕ coefficient osmotique (échelle molaire)

$\gamma_{\pm}$ coefficient d'activité moyen (échelle molaire)

α_s, α_{so}^n constantes dimensionnelles de la cellule

δ_m épaisseur mécanique de la couche de polarisation

χ_c conductibilité d'une solution de NaCl de concentration c.

Λ_c conductivité d'une solution de NaCl de concentration c.

ΛC_o^n conductivité d'une solution de NaCl de concentration C_o^n.

REFERENCES (I)

(1) D. MACKAY and P. MEARES, Trans Farad. Soc., 55, 1221 (1959)

(2) R. PATERSON and C.R. GAPDNER, J. Chem. Soc. A 2254 (1971)

(3) G.B. WILLS and E.N. LIGHTFOOT , Ind. Eng. Chem., 5 , 114 (1966)

(4) N. LAKSHMINARAYANAIAH and K.R. BRENNEN, Electrochim. Acta, 11, 949 (1966)

(5) J.H.B. GEORGE and R.A. COURANT, J. of physical chemistry, 71,2, 246 (1967)

(6) C. BOURDILLON, M. DEMARTY and E. SELEGNY, J. de Chim phys , 71,6(1974

(7) P.H. BARY and A.B. HOPE, Biophysical J. 9,700-729 (1969)

(8) Y. KOBATAKE and N. KAMO. 4th International Symposium on Fresh Water from the Sea. E. and A. DELYANNIS Editors, Vol. 3 p. 91 (1973)

(9) T.S. BRUN and D. VAULA, Ber. Bunsenges Physik Chem. 71, 824 (1967)

(10) M. METAYER, C. BOURDILLON and E. SELEGNY, Desalination, 13, 2, (1973)

(11) B.A. COOKE, Electrochim. Acta, 3,307 (1961); 4, 179 (1961)

(12) V.G. LEVICH "Physicochemicals Hydrodynamics", Prentice Hall (1962)

(13) C. BOURDILLON, M. METAYER and E. SELEGNY, J. Chim. Phys., 5, 722 (1973)

(14) C. BOURDILLON, M. METAYER and E. SELEGNY, J. Chim. Phys., 5, 788 (1974)

(15) J. CRANK ,"The Mathematics of Diffusion", Oxford at the Clarendon Press (1967)

(16) M. METAYER and C. BOURDILLON , J. Chim. Phys., to be published .

(17) O. KEDEM and A. KATCHALSKY, 59, 1918, 1931, 1941 (1963)

(18) P. MEARES, J.F. THAIN and D.G. DAWSON in "Membranes" , G. EISENMAN Editor, Marcel DEKKER, New York (1972)

(19) T. FOLEY, J. KLINOWSKI and P. MEARES, Proc. Roy. Soc., A 336, 327 (1974)

(20) K.S. SPIEGLER, Trans Farad. Soc. , 54, 1408 (1958)

(21) M. DEMARTY and E. SELEGNY, C.R. Acad. Sciences, C 276, 1549 (1973)

(22) R.M. BARRER, J.A. BARIE and M.G. ROGERS, Trans Farad. Soc. 58, 2473 (1962)

(23) N. SOSIPATROV and P. KRAPIVIN, IZVEST, Sibiv, Otdel Akad Nauk, 3, 150(1967

(24) W.J. Mc. HARDY, P. MEARES, A.H. SUTTON and J.F. THAIN, J. Colloid int. Science, 29, 116 (1969)

(25) M. DEMARTY, A. MAUREL and E. SELEGNY, J. Chim. Phys., 6, 811 (1974)

(26) V. KOEFOED-JOHNSEN and H.H. USSING, Acta physical scand. 28,60 (1953)

(27) L.F. NIMS, Science, 137, 130 (1962)

(28) O. KEDEM and A. ESSIG, J. en. Physiol., 48, 1047 (1965)

(29) P. MEARES and A.H. SUTTON, J.Colloid Interface Science, 28,118, (1968)

(30) N. LAKSHMINARAYANAIAH "Transport phenomena in membranes", Academic Press (1969)

(31) R.A. ROBINSON and R.H. STOCKES "Electrolyte solutions", Butterworth (1959)

(32) K.S. SPIEGLER, Desalination, 9,367 (1971)

(33) For example J.W. LORIMER,Disc Faraday Soc. 21, 198 (1956)

(34) J.C.T. KWAK, Desalination, 11, 61 (1972)

(35) M. OLSZTAJN, Thesis, Paris (1969)

(36) T.R.E. KRESSMAN and F.L. TYE, Dic Faraday Soc. 42, 2, 279 (1959)

(37) Kindly furnished by E. KORNGOLD, Negev Institute .

(38) M. GUILLOU, thesis, Paris (1968)

(39) G. BOARI, G. LACAVA, C. MERLI, R. PASSINO and G. TIRAVANTI. Proceedings of the 4th International Symposium on Fresh Water from the Sea . A. and E. DELYANNIS Editors, Athens (1973)

(40) B.A. COOKE and S.J. VAN DER VALT, Electrochim. Acta, 5, 216 (1961)

(41) G. KHEDR and R. VAROQUI, C.R. Acad. Sci., C 275, 1185 (1972)

(42) L.J. MAS, P.M. PIERRARD, P.A. PRAX and J.C. SOHM, Desalination, 7, 285 (1970)

(43) A.A. SONIN and R.F. PROBSTEIN, Desalination , 5, 293 (1968)

(44) M. BLOCK and J.A. KITCHENER, J. Electrochim. Soc., 113, 947 (1966)

(45) Y. ODA and T. YAWATAYA, Desalination, 5, 129 (1968)

(46) N. TAKEMOTO, Nippon Kagaka Kaishi, 1, 44 (1973)

(47) C. RIPOLL, M. DEMARTY and E. SELEGNY, J. Chim. Phys., 6, 828, (1974)

ANNEXE 2

MESURE DES FLUX ET FORCES AUX INTERFACES D'UNE MEMBRANE ÉCHANGEUSE DE CATIONS DANS DES CONDITIONS DE POLARISATION CONTROLÉE EN ÉLECTRODIALYSE

II - APPLICATIONS A LA MESURE ET L'EXPLOITATION DES COEFFICIENTS PHÉNOMÉNOLOGIQUES

PAR MM. CHRISTIAN BOURDILLON
ET ERIC SELEGNY

LABORATOIRE DE CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE
FACULTÉ DES SCIENCES DE ROUEN
76130 MONT SAINT AIGNAN

VERSION FRANÇAISE D'UN ARTICLE SOUMIS AU
"JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE"

RESUMÉ

Les neuf coefficients phénoménologiques différentiels d'une membrane échangeuse de cations non commerciale sont mesurés pour une concentration en Na Cl de 0,1 Ml^{-1}.

Les relations de réciprocité d'ONSAGER sont vérifiées.

Ces résultats sont obtenus à partir de la connaissance des flux et forces aux interfaces de la membrane sans faire intervenir la pression hydrostatique. On s'affranchit ainsi des difficultés technologiques liées à la compression de la membrane.

L'influence de l'hydrodynamique aux interfaces sur les nombres de transport volumique et ionique peut être aisément simulée grâce à la connaissance de ces coefficients. On a pu montrer que l'obtention d'un nombre de transport indépendant de la densité de courant n'est pas une preuve de l'absence de polarisation.

INTRODUCTION

MEARES et al (1) (2) remarquaient récemment l'absence relative d'applications expérimentales de la formulation de la thermodynamique des processus irréversibles aux membranes échangeuses d'ions.

En effet, si les développements théoriques sont maintenant très complets (voir par exemple (3) (4) (5) (6), par contre, le nombre de membranes dont les coefficients phénoménologiques sont connus est très restreint.

Cette situation est certainement due au fait que, vu les difficultés expérimentales, ce n'est que récemment que sont apparues des méthodes d'accès à l'ensemble des coefficients. Encore faut-il distinguer les méthodes ne faisant appel à aucune hypothèse pour le calcul des coefficients (2) (7) et les autres (8) (9) (10).

Nous nous intéressons ici uniquement aux méthodes de mesures spécifiques des coefficients.

Deux ambitions sont possibles :

-soit mesurer la série de coefficients de la membrane elle-même

-soit considérer l'ensemble membrane/solution comme une entité thermodynamique dont on détermine les paramètres.

Il est évident que dans la première démarche il est indispensable d'atteindre les paramètres interfaciaux et en particulier les forces. FOLEY et al (2) par l'utilisation de combinaisons de coefficients ont évité la mesure de certaines forces aux interfaces. Par contre, ils sont gênés par l'intervention de la pression hydrostatique dans les expériences et ses nécessaires complications technologiques (compression de la membrane en particulier).

Pour la deuxième démarche, on peut se contenter des paramètres mesurés à une certaine distance de la membrane par exemple au niveau des électrodes de mesure (7). Malheureusement dans ce cas les comparaisons d'une membrane à l'autre et même d'une concentration à l'autre deviennent impossibles.

On peut éviter l'utilisation de la pression hydrostatique en faisant varier la pression osmotique à l'aide d'un soluté non ionique (11) (7). Mais il faut dans ce cas évaluer les modifications apportées aux activités des espèces du système.

Nous avons proposé dans le mémoire I (12) une série de méthodes permettant d'accéder aux flux et forces aux interfaces de la membrane. Ces grandeurs ont été mesurées dans des conditions hydrodynamiques telles que l'on puisse assurer une bonne uniformité des situations locales en tous points de la membrane.

Nous montrons ici que les neuf coefficients L_{ij} peuvent être obtenus à partir de ces résultats.

I - FORMULATION UTILISEE (RAPPELS)

1. COEFFICIENTS l_{ij}

Le système étudié est formé d'une membrane échangeuse de cations et des concentrations *interfaciales* externes en électrolyte 1-1 (ici Na Cl de concentrations C et C^n).

Les hypothèses de calcul sont les suivantes :

-les flux qui traversent la membrane sont en régime stationnaire stable

-le milieu est isotrope et isotherme

-l'équilibre mécanique est supposé atteint, ce qui permet d'appliquer le théorème de PRIGOGINE (13) le référentiel choisi étant la membrane

-les flux sont perpendiculaires à la membrane, ce qui revient à considérer le système comme unidimensionnel.

-le système est supposé suffisamment proche de l'équilibre pour que les flux soient des fonctions linéaires des forces.

Dans ces conditions les relations phénoménologiques entre les flux de chaque espèce et les forces conjuguées se présentent sous la forme

$$\begin{aligned} J_1 &= l_{11}X_1 + l_{12}X_2 + l_{13}X_3 \\ J_2 &= l_{21}X_1 + l_{22}X_2 + l_{23}X_3 \\ J_3 &= l_{31}X_1 + l_{32}X_2 + l_{33}X_3 \end{aligned} \qquad |1|$$

Les indices 1,2,3 correspondent respectivement au contre-ion, au co-ion et à l'eau

$$x_i = -\frac{dn_i}{dx} \qquad |2|$$

Le passage aux coefficients de friction généralisés se fait par inversion de matrice (13) (14)

$$\text{soit} \quad x_i = \sum_{k=1}^{3} r_{ik} J_k \qquad |3|$$

Si les relations de réciprocité d'ONSAGER sont vérifiées le nombre de coefficients phénoménologiques se réduit dans chaque cas de 9 à 6.

$$l_{ik} = l_{ki} \quad \text{et} \quad r_{ik} = r_{ki}$$

Les propriétés de l'équation de production d'entropie permettent de prévoir que les coefficients l_{ii} et r_{ii} sont positifs ainsi que les mineurs principaux.

Expérimentalement, comme il n'est pas possible de contrôler chaque gradient de potentiel électrochimique, la détermination des coefficients l_{ik} n'est jamais effectuée directement à partir de ces équations.

Un certain nombre de méthodes indirectes ont été testées et une revue récente peut être trouvée dans la référence (9).

Des combinaisons de coefficients font apparaître des grandeurs accessibles à la mesure mais l'utilisation des relations de réciprocité ainsi que d'hypothèses complémentaires sont nécessaires pour résoudre le système (5) (10).

2. COEFFICIENTS L_{ij}

O. KEDEM et A. KATCHALSKY (4) ont proposé l'utilisation d'équations phénoménologiques dans lesquelles les flux et forces ont une signification physique plus directement liée à l'expérience.

Nous introduisons l'épaisseur e de la membrane afin de faciliter, dans l'exploitation des résultats, les comparaisons avec d'autres mesures de coefficients.

$$J_v = L_{11} \frac{(\Delta P - \Delta \pi)}{e} + L_{12} \frac{\Delta \pi}{e\, C_s} + L_{13} \frac{\Delta E}{e}$$

$$J_s = L_{21} \frac{(\Delta P - \Delta \pi)}{e} + L_{22} \frac{\Delta \pi}{e\, C_s} + L_{23} \frac{\Delta E}{e} \qquad |4|$$

$$I = L_{31} \frac{(\Delta P - \Delta \pi)}{e} + L_{32} \frac{\Delta \pi}{e\, C_s} + L_{33} \frac{\Delta E}{e}$$

Les coefficents de friction pratiques R_{ij} sont obtenus en exprimant par inversion les forces en fonction des flux

$$\frac{\Delta P - \Delta \pi}{e} = R_{11} J_v + R_{12} J_s + R_{13} I$$

$$\frac{\Delta \pi}{e C_s} = R_{21} J_v + R_{22} J_s + R_{23} I \qquad |5|$$

$$\frac{\Delta E}{e} = R_{31} J_v + R_{32} J_s + R_{33} I$$

Les flux ont comme expression :

$$J_v = \bar{V}_s J_s + J_3 \bar{V}_3 \qquad |6|$$

Remarquons que $\bar{V}_s$ et $\bar{V}_3$ ne sont pas rigoureusement indépendants de la concentration, mais en fait, pratiquement, la correction peut être négligée (6).

$$I = F (J_1 - J_2) \qquad |7|$$

$$J_s = J_1 \qquad |8|$$

Pour les forces, dans le cas particulier où nous nous sommes placés expérimentalement à $\Delta p = 0$ et avec des concentrations interfaciales C et C^n en Na Cl.

$$\Delta p - \Delta\pi = -\Delta\pi_s = -\frac{2RTM_3}{\overline{V}_3} \left(\phi C - \phi^n C^n\right) \qquad |9|$$

$$\frac{\Delta\pi_s}{C_s} = \Delta\mu_s = 2\,RT\,\ln\,\frac{a\pm}{a\pm^n} \qquad |10|$$

$$\Delta E = -\frac{\Delta\eta_2}{F} \qquad |11|$$

ΔE étant défini comme la différence de potentiel existant entre deux électrodes réversibles aux anions (ici Ag/AgCl) fictivement placées en contact avec les solutions aux interfaces de la membrane.

Il a été montré (4) que les propriétés de la matrice des l_{ij} sont intégralement conservées et qu'en particulier les L_{ii} sont positifs ainsi que les mineurs principaux.

La connaissance d'une des séries de coefficients l_{ij}, r_{ij}, L_{ij}, R_{ij} permet théoriquement d'accéder à la connaissance des autres séries par transformation matricielle. En fait, nous verrons dans II que cette possibilité est fortememnt limitée par les duplications d'erreurs.

II - CALCUL DES COEFFICIENTS PHENOMENOLOGIQUES

Les coefficients précédemment définis dépendent des concentrations des solutions d'électrolyte baignant la membrane. A une concentration correspondra donc une série de coefficients.

Le problème est que l'accès à certains coefficients (par exemple L_{2j}) nécessite qu'un gradient de concentration soit imposé à la membrane.

On peut donc distinguer deux types de variation des coefficients :

-une variation générale avec C, la membrane n'étant pas soumise à un gradient de concentration.

-une dépendance des coefficients avec la concentration moyenne C_s.

Pour mesurer les coefficients caractéristiques d'une concentration donnée, on peut, soit admettre que les coefficients restent pratiquement constants dans le domaine de C_s considéré (9) (10) (coefficients moyens), soit définir des coefficients différentiels (2) (6) (7) dans des situations où C_s tend vers la concentration C étudiée.

II.1 RÉSULTATS UTILISÉS

Tous les calculs sont basés sur l'utilisation des résultats de flux et forces mesurés selon les méthodes décrites dans le mémoire I (12), c'est-à-dire sans faire intervenir de pression hydrostatique.

Nous donnons pour la membrane K (15) les quatre séries de résultats (figures 1,2,3,4) correspondant aux quatre types de profils de concentration définis sur la figure 1 du mémoire I.

La concentration C étudiée est 0,1 mole l^{-1} en Na Cl.

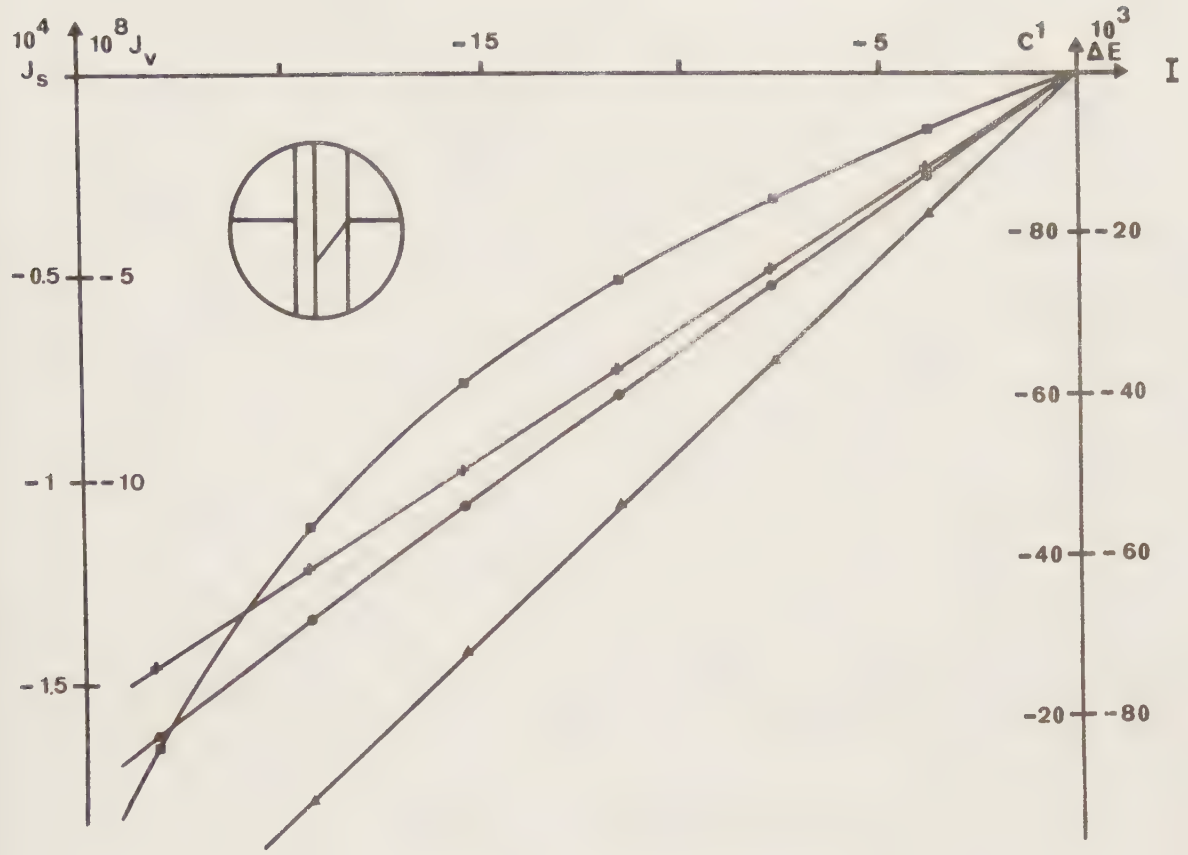


Figure 1

Figures 1 à 4 (voir pages suivantes)

Allure de variation des flux et des forces en fonction du flux I pour les 4 cas de profils étudiés .

Membrane K, épaisseur du gel 1,09 10^{-3} m, t = 25°C

Profils 1 et 2 NaCl 100 moles m^{-3} de chaque côté

Profil 3 100 moles m^{-3} côté 1
150 moles m^{-3} côté 2

Profil 4 100 moles m^{-3} côté 1
50 moles m^{-3} côté 2

✚ J_v vitesse volumique en $m\ s^{-1}$

▲ J_s densité de flux du cation en mole $m^2 s^{-1}$

■ ΔE potentiel aux bornes de la membrane en volt

● C^n avec n = 1,2,3 ou 4 selon le profil
concentration interfaciale côté polarisé en moles m^{-3}.

C^n permet immédiatement le calcul des forces $\Delta\pi_s$ et $\Delta\mu_s$ par l'intermédiaire des relations |9| et |10|

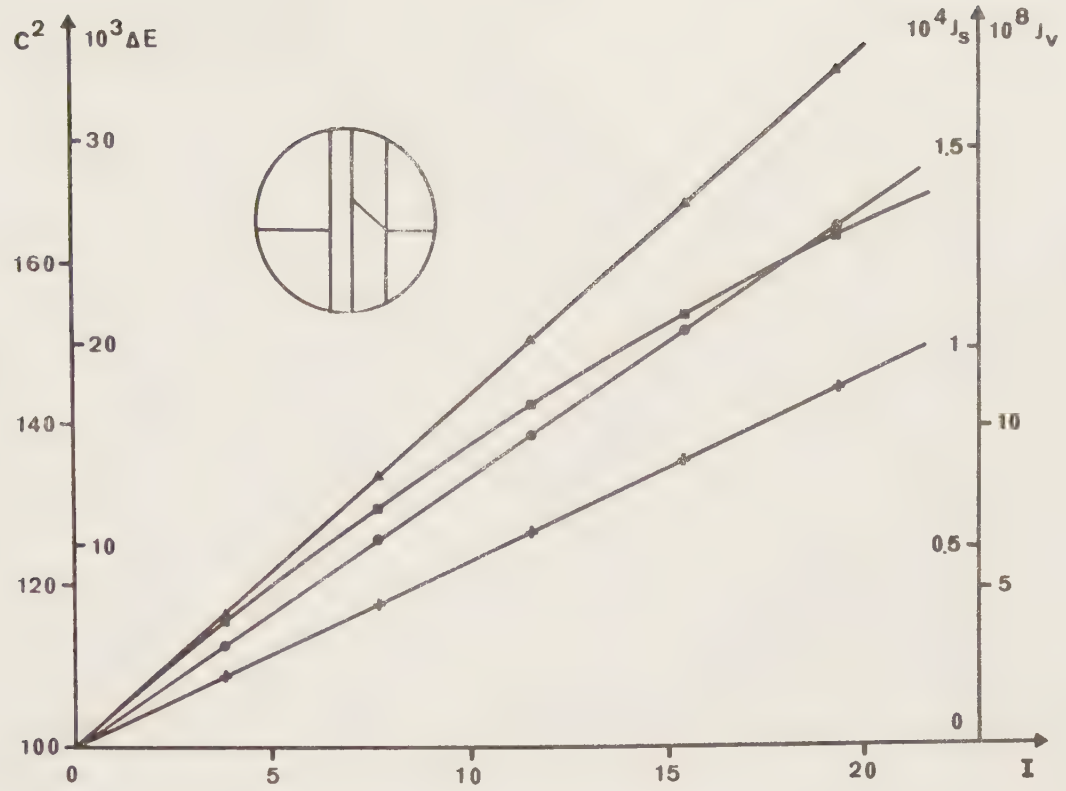


Figure 2 (légende page 88)

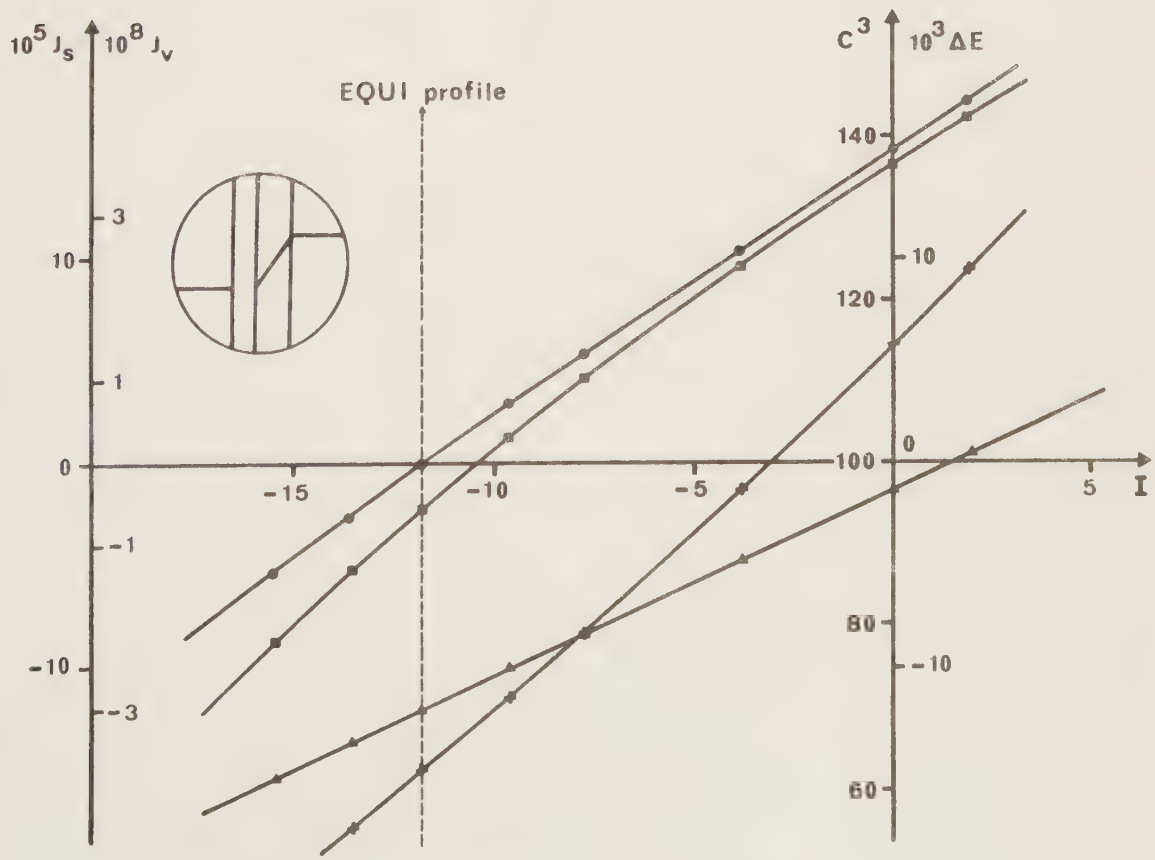


Figure 3 (légende page 88)

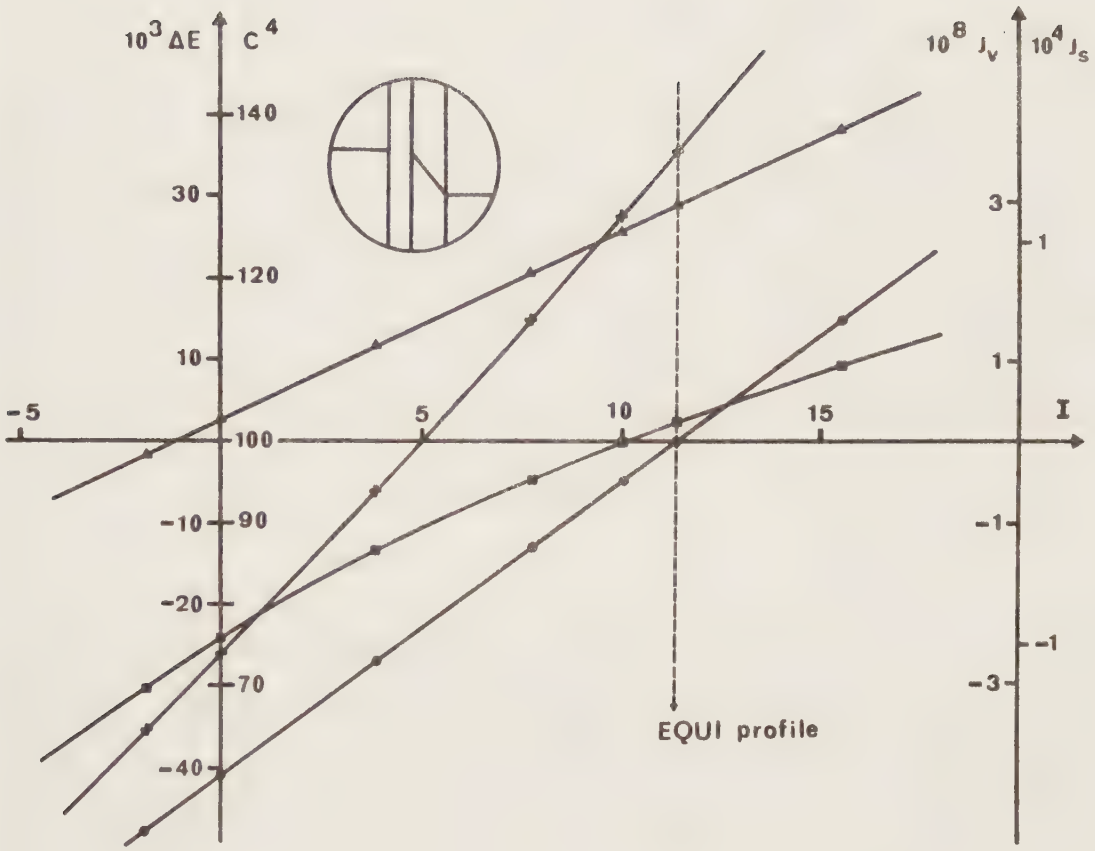


Figure 4 (légende page 88)

$10^8 J_v$	$10^4 J_s$	I	$10^{-5} \Delta \Pi_s$	$\Delta \mu_s$	$10^3 \Delta E$	c_s	c^1
-2,43	-0,357	-3,87	0,610	654,7	-7,3	93,1	86,6
-4,86	-0,714	-7,74	1,202	1396	-15,5	86,1	73,6
-7,30	-1,07	-11,61	1,819	2322	-25,6	78,3	60,1
-9,73	-1,43	-15,48	2,428	3468	-37,8	70,0	46,8
-12,2	-1,78	-19,35	3,068	5091	-55,6	60,3	32,9
-14,6	-2,14	-23,21	3,718	7666	-83,2	48,5	18,9
-15,8	-2,32	-25,15	4,056	9916	-108	40,9	11,7

TABLE 1

$10^8 J_v$	$10^4 J_s$	I	$10^{-5} \Delta \Pi_s$	$\Delta \mu_s$	$10^3 \Delta E$	c_s	c^2
2,43	0,357	3,87	-0,591	-556	6,3	106,3	113,0
4,86	0,714	7,74	-1,177	-1047	11,9	112,4	125,9
7,30	1,07	11,61	-1,758	-1487	17,0	118,3	138,7
9,73	1,43	15,48	-2,326	-1879	21,4	123,8	151,2
12,2	1,78	19,35	-2,958	-2279	25,5	129,8	165,1

TABLE 2

Tables 1 à 4

Evaluation des flux et forces dans les cas de profils 1 à 4 . Mêmes données que pour les figures 1 à 4.

$10^8 J_v$	$10^5 J_s$	I	$10^{-5}\Delta\pi_s$	$\Delta\mu_s$	$10^3\Delta E$	c_s	c^3
2,42	0,40	1,93	-2,031	-1679	16,9	120,9	144,7
2,20	0	1,50	-1,972	-1638	16,5	120,4	143,4
1,43	-1,34	0	-1,754	-1483	14,7	118,2	138,6
0	-4,10	-3,07	-1,300	-1143	10,7	113,7	128,6
-0,35	-4,83	-3,87	-1,172	-1043	9,6	112,4	125,8
-2,10	-8,33	-7,74	-0,614	-575,7	4,1	106,6	113,5
-2,88	-10,1	-9,67	-0,327	-316,1	1,1	103,5	107,2
-3,15	-11,2	-10,33	-0,227	-221,9	0	102,5	105,0
-3,76	-12,0	-11,80	0	0	-2,4	100	100,0
-4,44	-13,6	-13,54	0,259	267	-5,3	97,1	94,3

TABLE 3

$10^8 J_v$	$10^5 J_s$	I	$10^{-5}\Delta\pi_s$	$\Delta\mu_s$	$10^3\Delta E$	c_s	c^4
-3,51	-0,70	-1,93	2,175	2958	-30,0	73,5	52,3
-3,14	0	-1,15	2,052	2728	-27,4	75,2	55,0
-2,60	1,04	0	1,860	2391	-23,9	77,8	59,2
-0,55	4,80	3,87	1,211	1408	-13,3	86,0	73,4
0	5,63	4,95	1,047	1190	-10,9	88,0	77,0
1,50	8,25	7,74	0,587	628,5	-4,7	93,4	87,1
2,81	10,4	10,08	0,205	209,4	0	97,7	95,5
3,57	11,6	11,38	0	0	2,35	100	100
3,70	11,8	11,61	-0,0318	-31,7	2,8	100,3	100,7
5,9	15,5	15,48	-0,659	-615,6	9,1	107,1	114,5

TABLE 4

Les mesures de flux et forces ont été effectuées avec les précisions suivantes :

J_v	2 %			
J_s	1 %	c^n	0,2 %	soit pour $\Delta\pi_s$ et $\Delta\mu_s$ environ 0,4 %
I	0,5 %	ΔE	2 %	

Dans les tableaux 1, 2, 3 et 4 les résultats sont donnés après lissage des courbes et donc avec une précision améliorée.

II.2 ACCÈS AUX L_{ij}

Théoriquement, connaissant dans chaque cas flux et forces agissant aux interfaces, la description de 3 x 3 situations (pour des C_s pas trop différents) devrait permettre la résolution des trois systèmes d'équations. En fait, la solution précise d'un tel système est difficile dans l'immédiat du fait des propagations d'erreurs au cours de la résolution numérique. Nous avons donc utilisé des situations où le nombre d'inconnues est réduit à 1 ou 2.

II.2.1 ACCES AUX L_{i3}

Ces coefficients sont en général considérés comme les plus faciles à obtenir puisqu'un accès direct est possible si $\Delta\pi_s$, Δp et $\Delta\pi = 0$. Dans le cas où l'influence de la polarisation de concentration sur les flux peut *réellement* être considérée comme négligeable (voir discussion partie III), il suffit en effet de mesurer les flux volumique , de sel et la conductivité de la membrane pour accéder aux L_{i3}.

Ici, l'utilisation de la méthode EQUI (12) permet d'étudier les situations où $\Delta\pi_s$ et $\Delta\mu_s$ sont réellement annulés

aux bornes de la membrane.Les figures 3 et 4 donnent deux exemples de passage à cette situation.

Dans ce cas :

$$J_v\ (EQUI) = L_{13}\ \frac{\Delta E(EQUI)}{e}$$

$$J_s\ (EQUI) = L_{23}\ \frac{\Delta E(EQUI)}{e} \qquad |12|$$

$$I\ (EQUI) = L_{33}\ \frac{\Delta E(EQUI)}{e}$$

Il vient immédiatement ($e = 2{,}6\ 10^{-4}$ m) à partir de ces résultats:

$$L_{13} = 4{,}03 \pm 0{,}06 \qquad 10^{-9}\ v^{-1} m^2\ s^{-1}$$

$$L_{23} = 1{,}30 \pm 0{,}02 \qquad 10^{-5} \text{mole}\ v^{-1} m^{-1} s^{-1}$$

$$L_{33} = 1{,}27 \pm 0{,}03 \qquad \Omega^{-1}\ m^{-1}$$

Le détail des calculs permet de constater un très bon accord entre les résultats obtenus pour les deux cas de profils EQUI étudiés. Ceci confirme les résultats du mémoire I quant au bon contrôle des profils de concentration par notre méthode.

II.2.2 *ACCES AUX L_{i1} et L_{i2}*

Nous faisons appel dans ce cas aux résultats des profils 1 et 2 pour lesquels $\Delta\pi_s$ et $\Delta\mu_s$ varient.

A partir des équations (4) on peut aisèment montrer que si $\Delta p = 0$

$$\frac{J_v - \frac{L_{13}\Delta E}{e}}{\Delta\mu_s} = -\frac{L_{11}C_s}{e} + \frac{L_{12}}{e} \qquad |13|$$

$$\frac{J_s - \frac{L_{23}\Delta E}{e}}{\Delta\mu_s} = -\frac{L_{21}C_s}{e} + \frac{L_{22}}{e} \qquad |14|$$

$$\frac{I - \frac{L_{33}\Delta E}{e}}{\Delta\mu_s} = -\frac{L_{31}C_s}{e} + \frac{L_{32}}{e} \qquad |15|$$

Les L_{i3} étant connus, le tracé de ces trois courbes en fonction de C_s doit permettre d'accéder aux L_{i1}/e par l'intermédiaire de la pente des tangentes en C_s et aux L_{i2}/e par l'ordonnée à l'origine de ces tangentes.

La figure 5 donne l'allure de ces trois courbes.

La variation des coefficients avec le gradient de concentration imposé est mis nettement en évidence par les écarts aux C_s extrêmes entre la tangente et la courbe.

Les coefficients mesurés dans ces conditions sont des coefficients différentiels, caractéristiques de la concentration $C = 100$ moles m^{-3}. On peut néanmoins constater que ces coefficients restent une bonne approximation pour $70 < C_3 < 120$ moles m^{-3}.

Les pentes et ordonnées à l'origine conduisent aux résultats suivants.

$L_{11} = 6,8 \pm 0,6$ $\quad 10^{-17}\ m^4\ N^{-1}\ S^{-1}$

$L_{12} = 4,1_5 \pm 0,1$ $\quad 10^{-14}$ mole $m\ N^{-1}\ S^{-1}$

$L_{21} = 3,8 \pm 0,4$ $\quad 10^{-14}$ mole $m\ N^{-1}\ S^{-1}$

$L_{22} = 1,34 \pm 0,02$ $\quad 10^{-10}$ $mole^2\ m^{-2}\ N^{-1}\ S^{-1}$

$L_{31} = 4,2 \pm 0,2$ $\quad 10^{-9}\ m^2\ V^{-1}\ S^{-1}$

$L_{32} = 1,30 \pm 0,02$ $\quad 10^{-5}$ mole $V^{-1}\ m^{-1}\ S^{-1}$

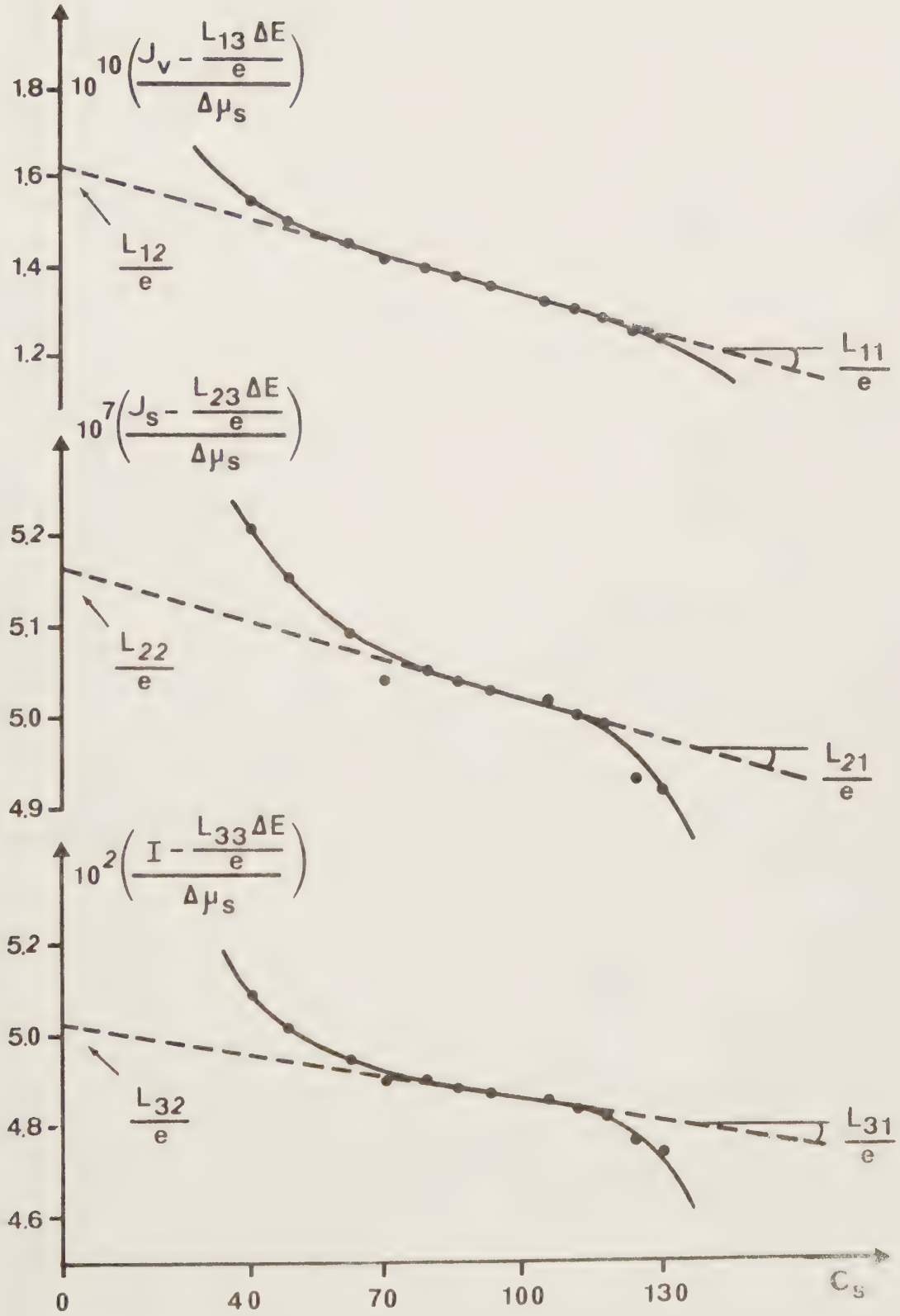
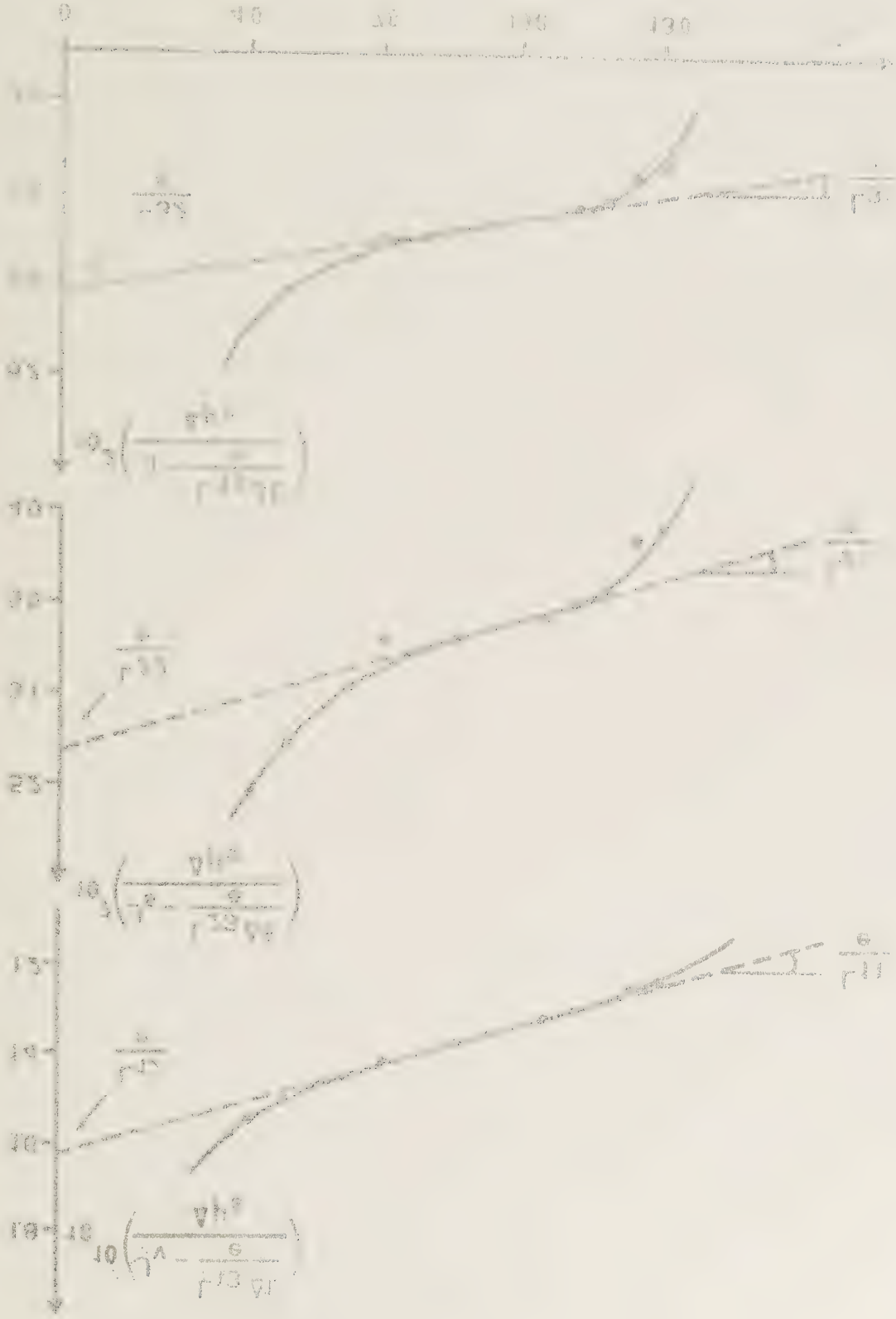


Figure 5

Détermination graphique des coefficients L_{1i} et L_{2i}

Les courbes sont approximativement confondues avec les tangentes en $C_s = 100$ pour $70 < C_s < 120$



La comparaison de ces résultats avec ceux des L_{i3} permet de constater que les relations de réciprocité d'ONSAGER sont vérifiées dans la limite des incertitudes expérimentales.

En accord avec le traitement général de SNELL et STEIN (16), la membrane peut donc être considérée comme macroscopiquement homogène par rapport aux flux perpendiculaires à sa surface.

Nous donnons table 5 les 6 valeurs de L_{ij} retenues. Les conditions de production d'entropie positive sont respectées.

Remarquons que dans le cas où les relations de réciprocité sont postulées valables, la détermination des six coefficients peut être simplifiée et le passage par les situations EQUI inutile.

En effet, la mesure préalable de L_{33} permet par l'équation (15) de calculer L_{31} et L_{32} qui reportés dans (13) et (14) donnent accès aux autres coefficients (avec vérification entre L_{21} et L_{12}). Comme la résistance de la membrane (donc L_{33}) est connue dans une étape de calcul de ΔE (voir Mémoire I), il suffit donc des résultats de flux et forces dans les cas de profil 1 et 2 pour atteindre les six coefficients différentiels.

II.3 ACCÈS AUX AUTRES COEFFICIENTS

Nous avons deux possibilités : soit utiliser des situations expérimentales non encore exploitées, soit effectuer les transformations matricielles nécessaires pour calculer R_{ij}, l_{ij}, r_{ij} à partir des L_{ij} mesurés précédemment.

Table 5

Valeurs numériques (avec incertitude) des coefficients différentiels L_{ij}, R_{ij}, l_{ij}, r_{ij} pour NaCl 100 moles m^{-3}

Membrane K t = 25°C Unités S.I.

R_{ij}, l_{ij}, r_{ij} sont calculés à partir des L_{ij} par transformation matricielle .

ij	11	12	13	22	23	33
L_{ij}	$6,8\pm0,6\ 10^{-17}$	$4,1_5\pm0,1\ 10^{-14}$	$4,03\pm 0,06\ 10^{-9}$	$1,34\pm0,02\ 10^{-10}$	$1,30\pm0,02\ 10^{-5}$	$1,27\pm0,03$
R_{ij}	$1,8\pm0,4\ 10^{16}$	$-1,5\pm0,8\ 10^{13}$	$9\pm8\ 10^{7}$	$1,09\pm0,05\ 10^{12}$	$-1,17\pm0,05\ 10^{7}$	$1,14\pm0,05\ 10^{2}$
l_{ij}	$1,34\pm0,02\ 10^{-10}$	$-7\pm8\ 10^{-13}$	$2,20\pm0,05\ 10^{-9}$	$9\pm7\ 10^{-12}$	$2\pm 3\ 10^{-11}$	$2,0\pm0,2\ 10^{-7}$
r_{ij}	$9,1\pm0,2\ 10^{9}$	$8\pm3\ 10^{9}$	$-9,8\pm0,8\ 10^{8}$	$1,06\pm0,01\ 10^{12}$	$-1,6\pm0,9\ 10^{8}$	$5,9\pm0,6\ 10^{6}$

II.3.1 ACCES EXPERIMENTAL AUX R_{ij}

Les figures 3 et 4 présentent des situations particulières (non encore exploitées) où les flux J_v, J_s et I s'annulent successivement.

Dans ces cas, pour, par exemple, la série des R_{3i} l'équation |5| se réduit à :

$$\begin{aligned} J_v &= 0 \qquad \Delta E = R_{32}J_s + R_{33}I \\ J_s &= 0 \qquad \Delta E = R_{31}J_v + R_{33}I \\ I &= 0 \qquad \Delta E = R_{31}J_v + R_{32}J_s \end{aligned} \qquad |16|$$

Connaissant les paramètres des situations correspondantes et en admettant l'indépendance des coefficients avec C_s dans la zone considérée, il est possible de calculer les valeurs moyennes de R_{3i}. Malheureusement, nous avons constaté que des fluctuations de l'ordre de 2 % sur les valeurs numériques des flux et forces provoquent des fluctuations considérables (quelquefois plus de 100 %) sur les valeurs des coefficients calculés.

Cette méthode ne peut donc apporter un accès valable que dans la mesure où les précisions sur flux et forces pourront être améliorées.

II.3.2 TRANSFORMATIONS DES L_{ij}

Les équations de transformation sont bien connues (voir par exemple (6)). Nous présentons dans le tableau 5 les résultats de R_{ij}, l_{ij} et r_{ij} calculés à partir des L_{ij} par la méthode directe.

Sans faire une étude systématique des incertitudes provoquées par les duplications d'erreurs dans le calcul matriciel (ceci fera l'objet d'une publication ultérieure), nous avons indiqué les fluctuations provoquées par la minoration ou la majoration de tous les coefficients par leur incertitude absolue.

Les variations sur certains coefficients sont très importantes et ce fait retire beaucoup d'intérêt à ces transformations. En effet, si l'on peut certainement encore gagner en précision sur les coefficients L_{ij}, il parait par contre difficile d'augmenter cette précision du facteur 20 ou 30 nécessaire.

Par contre, la méthode mathématique de calcul numérique sur calculateur peut certainement être améliorée.

D'autre part, les erreurs qui se produisent dépendent des valeurs numériques elles-mêmes (importance de la valeur du déterminant de la matrice des L_{ij}) et donc du type de membrane.

Ainsi ce calcul appliqué aux coefficients L_{ij} publiés par FOLEY et al (2), affectés des incertitudes correspondantes conduit pour certains coefficients à des résultats encore plus catastrophiques (*1*).

Par contre, il faut signaler que, par exemple, le passage des l_{ij} aux L_{ij} se fait sans pratiquement d'erreurs supplémentaires. Il sera donc nécessaire de définir dans l'avenir la successsion d'opérations optimales et à quel niveau faire intervenir les résultats expérimentaux.

(1) Nous avons corrigé, avant calcul, l'erreur manifestement typographique sur les ordres de grandeur de Lp et L_π apparaissant dans ce papier.

III - APPLICATIONS - INTERPRETATION DE L'INFLUENCE DE LA POLARISATION SUR LES FLUX

Nous disposons d'une série de coefficients différentiels L_{ij} capables de prévoir les situations expérimentales autour de $C = 100$ moles m^{-3}.

Nous donnons ci-dessous des exemples d'applications au calcul du potentiel de membrane, au calcul des flux à partir des forces et enfin à la simulation de l'influence de la polarisation de concentration sur les flux.

III.1 POTENTIEL DE MEMBRANE

Le potentiel de membrane à $I = 0$ (mesuré avec des électrodes Ag/AgCl) s'exprime facilement à partir des relations |4| par :

$$(\Delta E)_{\Delta P=0}^{I=0} = \frac{\Delta \pi_s}{L_{33}} \left(L_{31} - \frac{L_{32}}{C_s} \right) \qquad |17|$$

Expérimentalement, nous avons mesuré les potentiels de membrane pour une concentration $C = 100$ moles m^{-3} du côté 1 et une concentration variable C^n de 10 à 300 moles m^{-3} du côté 2. Les résultats sont donnés figure 6.

Il y a un très bon accord entre les points expérimentaux et la courbe calculée à partir de |17| . Ceci est une preuve que ces situations expérimentales correspondent au domaine de linéarité entre flux et forces.

Cette relation a d'ailleurs déjà été testée avec succès sous d'autres formes faisant intervenir les nombres de transport d'eau et d'ions (6) (17).

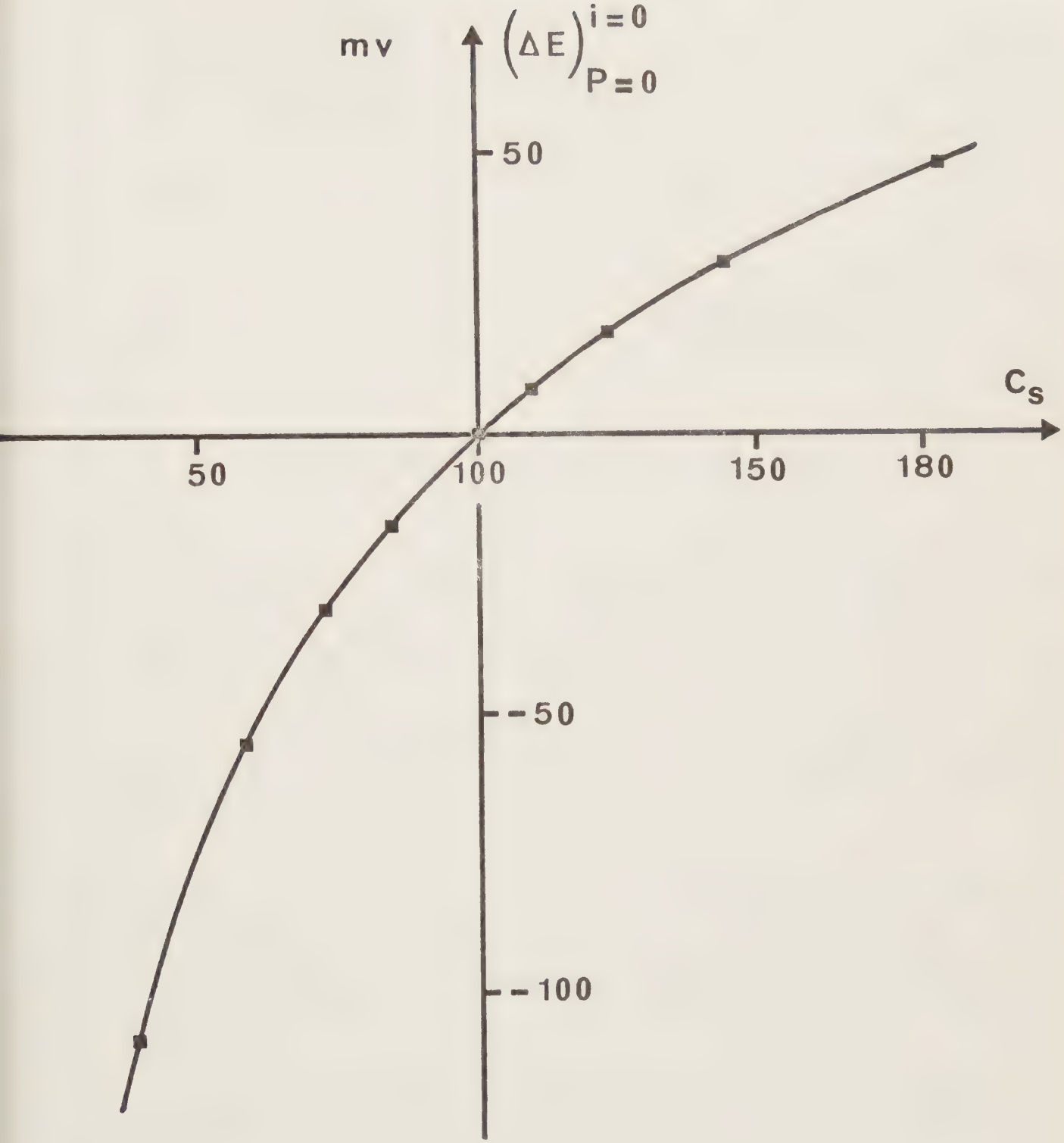


Figure 6

Comparaison entre les potentiels de membrane calculés d'après l'équation |17| (——) et les valeurs expérimentales (■)

Concentration côté 1 C = 100 moles m^{-3} NaCl

Concentration côté 2 C_o^n varie de 10 à 300 moles m^{-3}

Membrane K , sans gel, agitation vive $\delta < 2\ 10^{-5}$ m, t = 25°C

Il nous semble important de remarquer que les variations des coefficients L_{3i} avec C_s n'ont pas d'influence ici. Pourtant le domaine de C_s balayé dépasse largement la zone 70-120 moles m^{-3} où les coefficients peuvent être considérés comme indépendants de C_s (Cf. II.2). Tout se passe comme si la combinaison des coefficients exprimant ΔE serait indépendante de C_s.

Ceci se justifie parfaitement si ces trois coefficients sont proportionnels à C_s mais nous ne disposons pas encore d'autres preuves expérimentales pour confirmer ce fait.

III.2 PRÉVISION DES FLUX À PARTIR DES FORCES

Comme, à l'exception de la situation EQUI, les résultats des figures 3 et 4 n'ont pas été exploités pour le calcul des coefficients, il est possible de comparer les flux mesurés aux flux calculés à partir des équations |4| .

Nous avons choisi de tracer les trois flux en fonction de C_s pour étudier la zone de validité des coefficients différentiels (figure 7).

L'accord entre les valeurs calculées et expérimentales est d'autant meilleur que C_s est proche de 100. Néanmoins étant donné l'ordre de grandeur des incertitudes, ceci n'est pas contradictoire avec la constatation faite en II.2 (coefficients différentiels utilisables entre 70 et 120 moles m^{-3}).

En effet, des différences entre des nombres d'ordre de grandeur semblable apparaissent dans les calculs, ce qui provoque des incertitudes importantes surtout pour les faibles flux.

On ne peut donc conclure si les écarts observés sont dûs aux variations des coefficients avec C_s ou aux duplications d'erreurs dans les calculs.

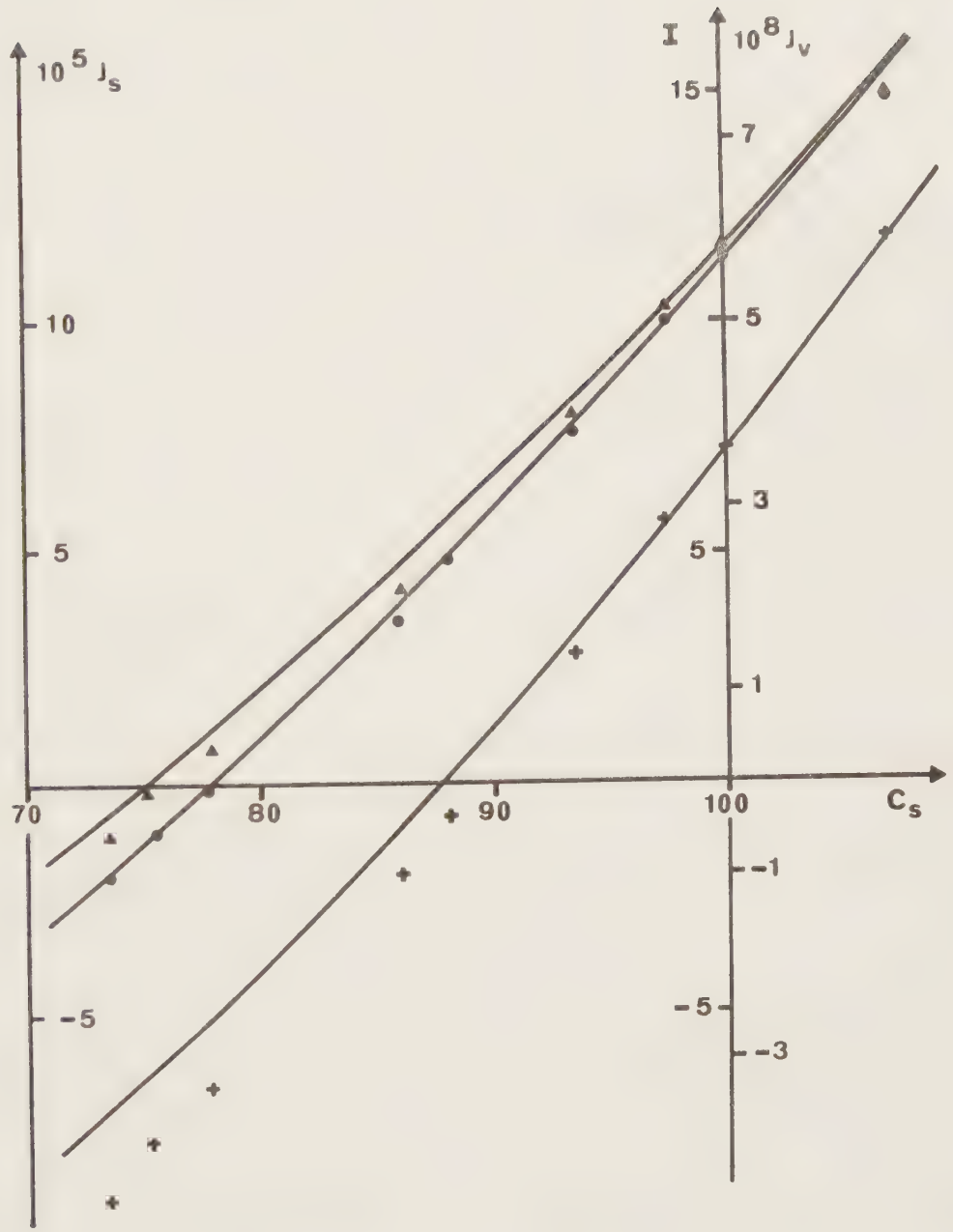


Figure 7

Comparaison des flux mesurés et calculés dans le cas du profil 4. Les courbes en trait plein correspondent aux valeurs expérimentales les points, aux valeurs calculées à partir des coefficients L_{ij} du tableau 5 et des forces mesurées du tableau 4.

▲ J_s, ● I, ✚ J_v

Membrane K, épaisseur du gel 1,09 10^{-3} m, t = 25°C, unités S.I.

Ces erreurs numériques, déjà observées par exemple dans l'inversion de la matrice des L_{ij}, semblent être une limitation à l'utilisation pratique de la formulation |4| . Il sera donc nécessaire de développer des méthodes conduisant aux coefficients L_{ij} avec une précision accrue.

III.3 INFLUENCE DE LA POLARISATION SUR LES NOMBRES DE TRANSPORT

Il nous parait important de distinguer nettement les deux phénomènes qui agissent sur les nombres de transport d'eau et d'ions.

1. La polarisation de concentration qui agit par l'intermédiaire du gradient de concentration imposé à la membrane (rétrodiffusion et osmose).

2. La polarisation limite dont l'interprétation quantitative n'est pas encore faite mais dont les effets sont clairs :le rendement électromigratif est diminué par des effets dissipatifs faisant intervenir la décomposition de l'eau (18) (19) (20).

La connaissance des coefficients phénoménologiques ne permet naturellement pas d'interpréter le second point et nous nous intéressons ici uniquement à la polarisation de concentration.

Notre équipe a déjà présenté (21) un traitement faisant appel à la formulation de la thermodynamique des processus irréversibles pour relier le nombre de transport volumique à la polarisation de concentration. Ce traitement était qualitatif car nous n'avions pas accès aux combinaisons de coefficients.

Nous étendons quantitativement ici le calcul à la fois aux nombres de transport volumique et ioniques.

III.3.1 EXPRESSION DE t_v et t_1

Il est aisé à partir des équations |4| d'exprimer J_v en fonction de I (à $\Delta p = 0$)

$$J_v = \left(\frac{L_{13}L_{31}}{L_{33}} - L_{11}\right)\frac{\Delta\pi_s}{e} + \left(L_{12} - \frac{L_{13}L_{32}}{L_{33}}\right)\frac{\Delta\pi_s}{eC_s} + \frac{L_{13}}{L_{33}} I \quad |18|$$

soit avec $t_v = \frac{J_v F}{\bar{V}_3 I}$ |19|

$$t_v = \frac{F}{e\bar{V}_3}\left[\left(\frac{L_{13}L_{31}}{L_{33}} - L_{11}\right) + \frac{L_{12} - \frac{L_{13}L_{32}}{L_{33}}}{C_s}\right]\frac{\Delta\pi_s}{I} + \frac{L_{13}F}{L_{33}\bar{V}_3} \quad |20|$$

ou encore $t_v = M\frac{\Delta\pi_s}{I} + N$ |21|

M est un paramètre qui dépend à la fois de la concentration C et du gradient de concentration imposé à la membrane. Par contre N ne dépend que de la concentration C.

Ainsi le nombre de transport "vrai" à gradient de concentration nul, donné par le paramètre N, est bien indépendant de la densité de courant. Il correspond expérimentalement à la situation EQUI.

Le terme $M\frac{\Delta\pi_s}{I}$, terme correctif dû à la polarisation est relié au type de convection imposé aux interfaces. Il apparaît pour toutes les situations de profil autres que EQUI sauf si l'on admet une agitation infiniment efficace aux interfaces.

Ceci est en accord avec des conclusions précédentes de notre équipe (21) (22) qui mettaient en valeur l'importance du terme $\frac{C - C^n}{I}$ ($\Delta\pi_s$ est pratiquement proportionnel à $C - C^n$ aux variations du coefficient osmotique près).

On peut démontrer de même pour le nombre de transport du contre-ion :

$$\text{avec} \qquad t_1 = \frac{J_s F}{I} \qquad |22|$$

$$t_1 = \frac{F}{e}\left[\left(\frac{L_{23}L_{31}}{L_{33}} - L_{21}\right) + \frac{L_{22} - \frac{L_{23}L_{32}}{L_{33}}}{C_s}\right]\frac{\Delta\pi_s}{I} + \frac{L_{23}F}{L_{33}} \qquad |23|$$

soit en regroupant les termes

$$t_1 = \theta \frac{\Delta\pi_s}{I} + Q \qquad |24|$$

Comme précédemment, θ dépend à la fois de C et de C_s alors que Q dépend uniquement de C.

III.3.2 *INFLUENCE DU TYPE DE CONVECTION SUR LES VARIATIONS DES NOMBRES DE TRANSPORT*

Le terme $\Delta\pi_s/I$ des équations |21| et |24| est directement contrôlé par la convection entretenue aux interfaces.

Nous étudions ici plusieurs types de convection pour lesquelles $\Delta\pi_s/I$ prend des valeurs très différentes, ce qui recoupe les principaux cas que l'on peut rencontrer.

III.3.2. a) *Couche de polarisation gélifiée*

L'utilisation d'un système bicouche membrane/gel d'agarose tel que nous l'avons défini dans le mémoire I permet d'idéaliser

la couche de polarisation en maintenant une épaisseur constante en tous les points de la membrane et d'amplifier l'effet de la polarisation sur les flux (Augmentation de $\Delta\pi_s/I$).

Le calcul est effectué en supposant que l'épaisseur de la couche de polarisation côté agité est négligeable devant l'épaisseur du gel (cas du profil 1).

Nous avons montré dans ce cas (mémoire 1) que la variation de la concentration interfaciale C^n est pratiquement proportionnelle à la densité du courant. On peut donc prévoir que dans la mesure où M et θ restent constantes, t_v et t_1 sont indépendants de la densité de courant.

C'est bien ce que nous avions observé expérimentalement (figure 11 du mémoire I, $t_v = 33,7$ et $t_1 = 0,89$).

Par le calcul (table 6) l'accord est excellent pour t_v, mais moins bon pour t_1.

Remarquons tout d'abord que les incertitudes sur ces calculs atteignent facilement 10 % par la suite des combinaisons de coefficients.

Par ailleurs, le détail des calculs montre que les variations de t_1 sont dues au terme θ qui présente une plus grande sensibilité au gradient de concentration entre les deux interfaces de la membrane. En effet, si dans t_v, le mineur $|L|_{22}$ est majoritaire devant $|L|_{12}/C_s$, il n'en est pas de même pour t_1 où c'est $|L|_{21}$ qui est minoritaire devant $|L|_{11}/C_s$.

Pourtant, expérimentalement, t_1 est trouvé indépendant de la densité de courant. Dans l'interprétation de ce résultat, il ne faut pas oublier que nous avons supposé les L_{ij} constants. On peut trouver une indépendance de θ avec la densité de courant si les L_{ij} réels sont supposés proportionnels à C_s. Cette interprétation est à rapprocher et confirme celle que nous avions faite en III.1 à propos du potentiel de la membrane.

I	C	C^n	$10^{-5}\Delta\Pi_s$	C_s	10^3 M	$10^6\theta$	t_v	t_1
-3,87	100	86,6	0,610	93,1	-1,089	3,6	34,0	0,93
-7,74	100	73,6	1,202	86,1	-1,078	3,9	33,7	0,93
-11,61	100	60,1	1,819	78,3	-1,072	4,3	33,8	0,92
-15,68	100	46,8	2,428	70,0	-1,064	4,8	33,5	0,91
-19,35	100	32,9	3,068	60,3	-1,053	5,6	33,7	0,90
-23,21	100	18,9	3,718	48,5	-1,032	7,0	33,5	0,88

Table 6

Calcul des nombres de transport à partir des équations |20| et |23| . Membrane K avec gel d'épaisseur 1,09 10^{-3}m, profil 1 , Unités S.I. NaCl 0,1 M .

I	C	C^n	$10^{-5}\Delta\Pi_s$	C_s	10^3 M	$10^6\theta$	t_v	t_1
-6,05	110	90	0,909	99,6	-1,086	3,37	33,3	0,937
-14,0	120	80	1,819	98,6	-1,086	3,41	31,1	0,944
-23,0	130	70	2,730	96,9	-1,086	3,47	29,9	0,946
-33,5	140	60	3,641	94,3	-1,083	3,57	28,8	0,949
-44,5	150	50	4,553	90,9	-1,082	3,70	28,0	0,950
-56,0	160	40	5,467	86,4	-1,082	3,90	27,5	0,950
-67,4	170	30	6,38	80,5	-1,074	4,20	27,2	0,948
-79,5	180	20	7,30	72,5	-1,067	4,66	26,8	0,945

Table 7

Calcul des nombres de transport à partir des équations |20| et |23| Membrane K . Les deux couches de polarisation sont contrôlées par la convection naturelle . NaCl 0,1 M .

Une étude spécifique de l'influence du gradient de concentration sur les coefficients apparents L_{ij} serait à envisager pour confirmer ces observations.

III.3.2 b) *Convection naturelle verticale*

Aucune agitation n'est imposée de l'extérieur. Les deux couches de polarisation subissent l'effet de l'électroconvection provoquée par le gradient de concentration aux interfaces. Nous avons précédemment décrit la polarisation d'un tel système (23) et la relation expérimentale est de la forme :

$$C_o^n - C^n = K\, I^{4/5} \qquad |25|$$

Nous utilisons dans la table 7 une valeur de K mesurée préalablement (21). Les valeurs t_v et t_1 calculées sont trouvées fonction de la densité de courant.

On peut distinguer deux causes à ces variations :

.l'évolution de $\Delta\pi_s/I$ dû à l'aspect convectif

.les variations des constantes M et Θ sous l'effet du gradient de concentration. Le problème est alors identique au cas du milieu gélifié et l'on a vu que M est beaucoup moins sensible à C_s que Θ .

Nous n'avons pas de résultats expérimentaux correspondant exactement aux calculs effectués et qui permettraient de discuter le deuxième point. (Il est en particulier impossible de mesurer t_1 par notre méthode, car l'homogénéisation nécessaire de la solution n'est pas compatible avec la convection naturelle).

Par contre, pour t_v des mesures ont été effectuées en convection naturelle pour la même membrane, mais dans des conditions un peu différentes (membrane non tendue) (21).

Les variations du nombre de transport obtenu en fonction de la densité de courant avaient une allure identique au calcul présenté ici et étaient déjà interprétées par l'effet de la convection sur le terme $\Delta C/I$.

III.3. 2 c) *Convection forcée*

Une agitation entretenue le long de la membrane limite l'épaisseur des couches de polarisation.

C'est un cas important, car pratiquement toutes les mesures publiées dans la littérature ont été conduites en présence d'une convection forcée plus ou moins efficace.

Il a été démontré dans ces conditions (24) (25) que l'épaisseur moyenne des couches de polarisation est indépendante de la densité de courant et que les variations des concentrations interfaciales sont proportionnelles à I (tout au moins pour les faibles polarisations. Dans ce cas, le terme $\Delta\pi_s/I$ est donc pratiquement constant. La table 8 donne un exemple de calcul de t_v et t_1 pour une épaisseur des couches de polarisation, arbitrairement choisie, de $3\ 10^{-5}$ m (ceci correspond à une vitesse d'écoulement de solution d'environ 12 cm s^{-1} soit une agitation assez vive). Comme en convection naturelle les deux interfaces sont supposées également polarisées.

Pour la zone de densité de courant utilisée, on sait que la variation de C_s étant faible, M et θ sont constants. En accord avec la majorité des résultats de la littérature, nous avons trouvé dans ces conditions des nombres de transport constants.

Mais il est important de remarquer qu'une erreur systématique (0,3 % sur t_1, 20 % sur t_2, 6 % sur t_v) est introduite par rapport aux résultats de la méthode EQUI (t_v = 17 et t_1 = 0,988).

I	C	C^n	$10^{-4}\Delta\Pi_s$	C_s	10^3 M	$10^6\theta$	t_v	t_1
-10	101,1	98,9	1,00	99,9	-1,087	3,36	18,1	0,985
-30	103,5	96,5	3,18	99,9	-1,087	3,36	18,1	0,985
-50	105,8	94,2	5,27	99,9	-1,087	3,36	18,1	0,985
-70	108,2	91,8	7,45	99,8	-1,087	3,36	18,1	0,985
-90	110,5	89,5	9,52	99,7	-1,086	3,37	18,1	0,984

Table 8

Calcul des nombres de transport à partir des équations |20| et |23| Membrane K. Les deux couches de polarisation sont contrôlées par la convection forcée . $\delta = 3\ 10^{-5}$ m. NaCl 0,1 M .

De nombreux montages expérimentaux présentés dans la littérature sont loin de permettre une agitation suffisante pour rendre négligeable cette erreur systématique. Comme cela a déjà été signalé (26) (21) (27) le fait d'obtenir un nombre de transport indépendant de la densité de courant n'est donc pas un critère suffisant de l'absence de l'influence de la polarisation sur les flux.

Nous effectuons une discussion à ce sujet dans le paragraphe suivant.

III.3. 3 *DISCUSSION*

Les principaux résultats pour t_v qui sont résumés sur la figure 8 montrent que certaines interprétations de la littérature doivent être revues.

* Nous avons montré qu'en convection forcée ($\Delta\pi/I$ constant) et pour des gradients de concentration pas trop élevés (M et Θ constants) les nombres de transport sont indépendants de la densité de courant.

Mais dans ces conditions, ils sont entachés d'une erreur systématique, *fonction de l'épaisseur des couches de polarisation* et qui conduit à des valeurs majorées pour t_v et t_2, minorées pour t_1.

Par contre, quel que soit le type de convection utilisé, la méthode EQUI (Mémoire I) (21) permet de s'affranchir de la polarisation pour la mesure des nombres de transport à $\Delta\pi_s = 0$.

Si l'on ne désire pas utiliser la méthode EQUI, il est nécessaire de vérifier *a posteriori* l'ordre de grandeur de l'erreur systématique introduite par la polarisation.

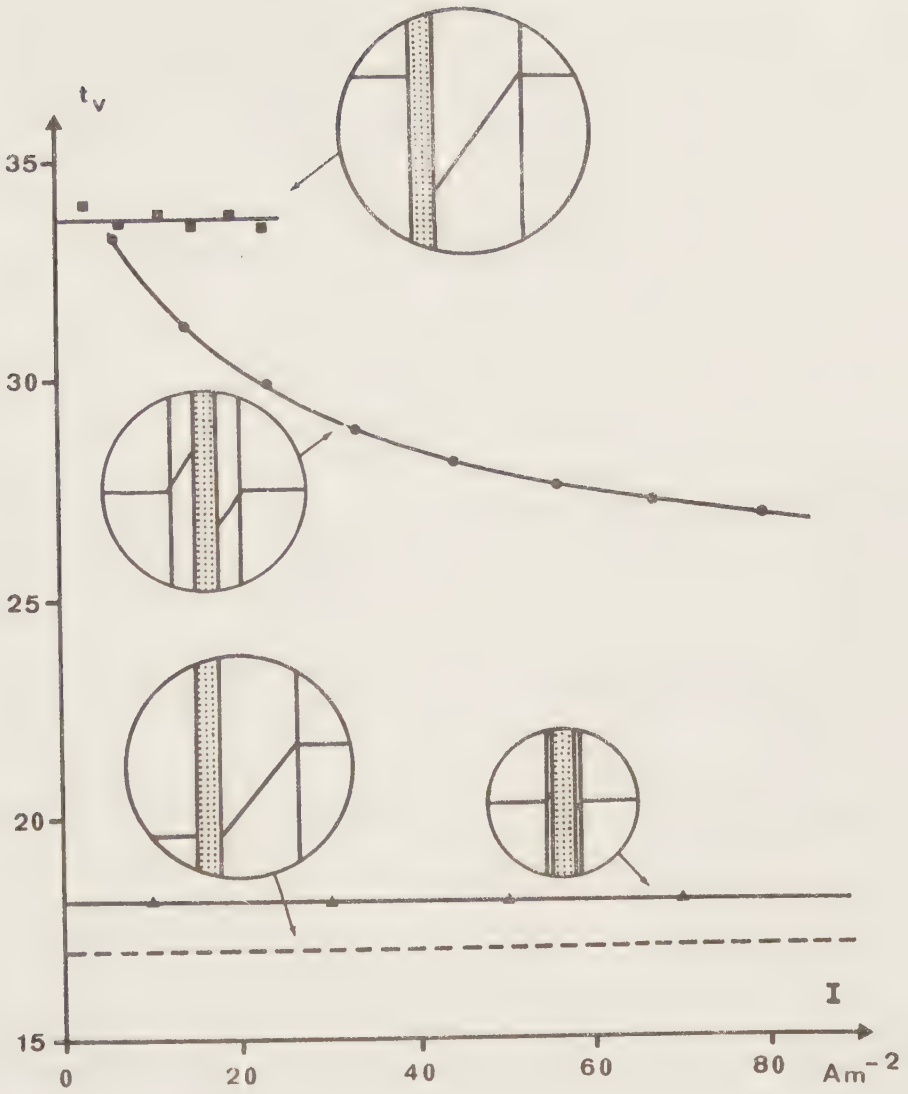


Figure 8

Evolution du nombre de transport volumique en relation avec le profil et l'hydrodynamique aux interfaces (tables 6, 7 et 8) .

Nous rappelons pour chaque courbe le modèle de profil de concentration utilisé .

- ■ une couche de polarisation dilatée par un gel (épaisseur ici $1{,}09\ 10^{-3}$ m) ($\Delta\pi_s/I$ constant) .
- ● 2 couches de polarisation contrôlée par la convection naturelle ($\Delta\pi_s/I$ variable avec I) .
- ▲ 2 couches de polarisation contrôlée par la convection forcée ($\Delta\pi_s/I$ constant).

▬▬ Profil EQUI ($\Delta\pi_s=0$)

Membrane K, NaCl 0,1 M , t = 25°C

Nous proposons un calcul permettant, par l'intermédiaire de la connaissance des L_{ij}, de relier l'erreur systématique commise à l'épaisseur des couches de polarisation.

Nous admettons que Θ et M sont constants et que ϕ, coefficient osmotique est indépendant de la concentration.

$$\text{soit } \Delta\pi_s = \frac{2\ RT\ M_3}{\overline{V}_3}\ \phi\ (C-C^n) \qquad |26|$$

classiquement d'après le bilan simplifié des flux

$$C^n - C = \frac{2\ I\ \delta(t_1 - t_1^\circ)}{D\ F} \qquad |27|$$

$$\text{soit } \frac{\Delta\pi_s}{I} = -\frac{4\ RT\ M_3\ \phi(t_1 - t_1^\circ)}{\overline{V}_3\quad D\ F}\ \delta = K'\delta \qquad |28|$$

l'erreur relative commise sur chaque nombre de transport est donnée par :

$$\frac{\Delta t_1}{t_1} = \frac{\Theta\ K'\delta}{Q} \qquad |29|$$

$$\frac{\Delta t_2}{t_2} = \frac{\Theta\ K'\delta}{1-Q} \qquad |30|$$

$$\frac{\Delta t_v}{t_v} = \frac{M\ K'\delta}{N} \qquad |31|$$

On peut remarquer que ces erreurs sont indépendantes de la densité de courant. Il est donc inutile de travailler à des très faibles densités de courant sous prétexte de s'affranchir de la polarisation.

Les calculs ont été effectués sur nos résultats et ceux de FOLEY et al ([1]) (tableau 9).

([1]) *Voir note page* 100

	M	N	θ	Q	K'	$\frac{\Delta t_1}{t_1}$ %	$-\frac{\Delta t_v}{t_v}$ %	$-\frac{\Delta t_2}{t_2}$ %
FOLEY and al	$-3,40\ 10^{-3}$	41,6	$2,25\ 10^{-5}$	0,937	$-3,76\ 10^{7}$	$8,7\ 10^{4}\delta$	$3,1\ 10^{5}\delta$	$3,1\ 10^{6}\delta$
our results	$-1,09\ 10^{-3}$	17,0	$3,36\ 10^{-6}$	0,988	$-3,89\ 10^{7}$	$1,3\ 10^{4}\delta$	$2,5\ 10^{5}\delta$	$1,1\ 10^{6}\delta$

Table 9

Valeurs calculées en pour cent, des erreurs systématiques commises sur les nombres de transport en fonction des épaisseurs des couches de polarisation (les deux épaisseurs sont supposées identiques).

Le calcul est effectué à partir des L_{ij} dans les cas suivants :

- Résultats de FOLEY et al (2)
  NaBr 100 moles m^{-3} membrane Zéo CARB 315
- Nos résultats
  NaCl 100 moles m^{-3} membrane K
  Unités S.I.

Les incertitudes obtenues dépendent assez fortement du type de membrane. Ainsi elles sont plus importantes pour la membrane Zeo Carb 315 qui est nettement plus perméable.

A partir du tableau 9, nous avons calculé, pour cette membrane, les épaisseurs minimales pour que les incertitudes sur t_v et t_1 soient inférieures à 1 %.

$$\text{pour } t_v \qquad \delta < 0{,}3\ 10^{-5}\ m$$
$$t_1 \qquad \delta < 1{,}2\ 10^{-5}\ m$$

Les mesures de flux pour cette membrane correspondent aux méthodes décrites (28) (29) (30). Les auteurs indiquent que les nombres de transport mesurés sont indépendants de la densité de courant et ils situent l'épaisseur de la couche de diffusion vers $2\ 10^{-5}$ m. Il semble donc qu'une erreur systématique s'introduise dans leurs résultats à cause d'une agitation encore insuffisante.

* L'étude de la variation des nombres de transport avec la vitesse d'agitation (10) (26) (31) (32) est une méthode plus convaincante que la constatation de l'indépendance avec la densité de courant. Néanmoins, il faut rappeler que les épaisseurs des couches hydrodynamiques dépendent de la racine carrée de la vitesse du fluide (33) et donc aux grandes vitesses, les épaisseurs semblent tendre vers un palier. Nous donnons figure 9 un exemple de ce type (les épaisseurs ont été mesurées par notre méthode de relaxation (23).

Ce pseudo palier qui se répercute sur les nombres de transport peut tromper l'expérimentateur alors que les couches de polarisation ne sont pas encore négligeables.

* Les calculs effectués à partir des coefficients L_{ij} et des caractéristiques des couches de polarisation en convection naturelle confirment la possibilité d'expliquer les variations des nombres de transport avec la densité de

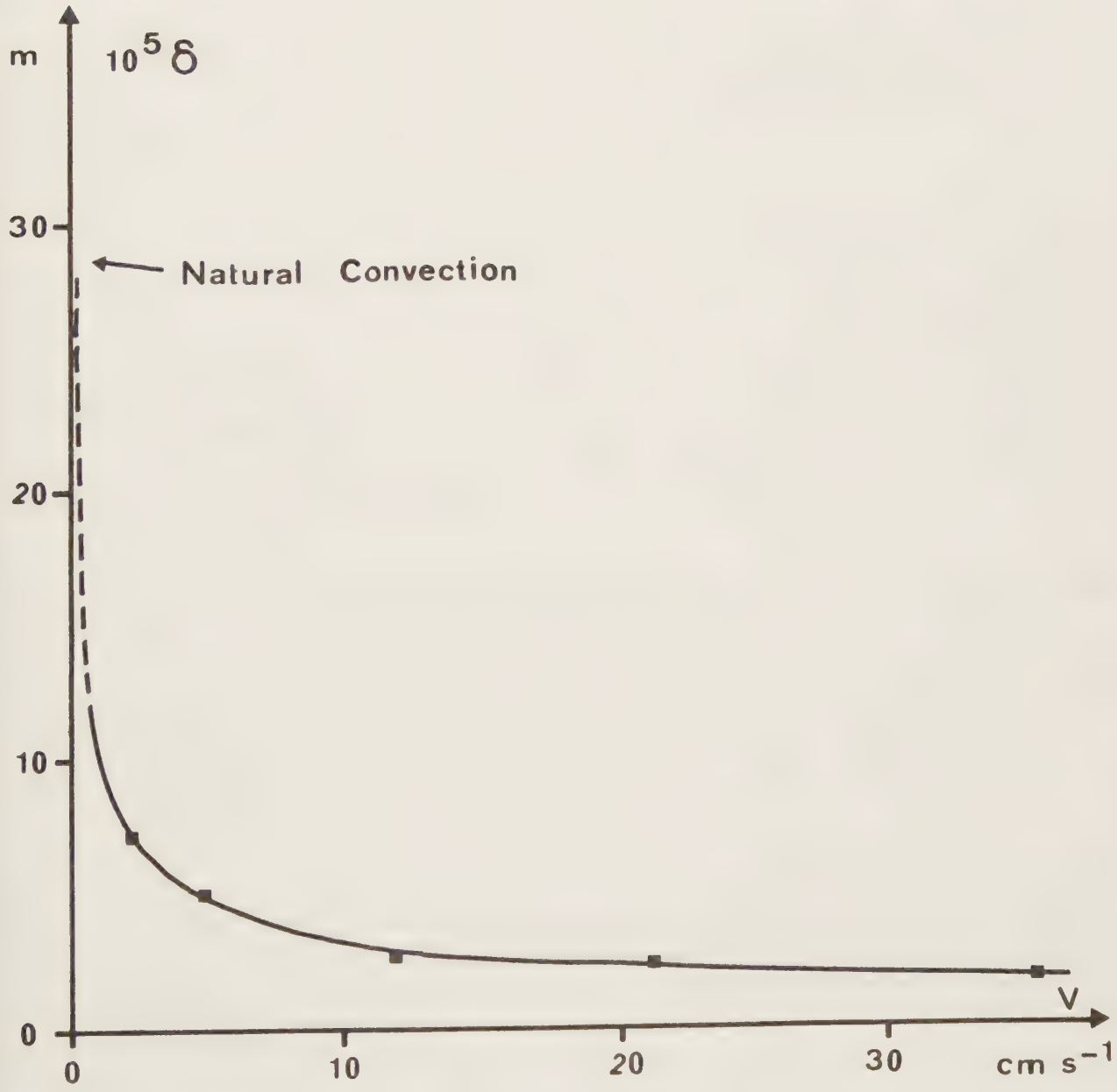


Figure 9

Exemple d'évolution de l'épaisseur de la couche de polarisation en convection forcée .
Membrane ASAHI K 101 , NaCl 0,03 M résultats extraits de (23)

courant par l'influence de l'hydrodynamique aux interfaces (21)(27).

Néanmoins, on peut prévoir, d'après les relations |20| et |23| , pour certains ordres de grandeur des combinaisons de coefficients, l'influence de C_s et donc du gradient de concentration,peut devenir majoritaire dans M et θ. Par conséquent, même pour $\Delta\pi_s/I$ constant, il serait possible d'observer des variations des nombres de transport. Il est logique de prévoir que ce sont les membranes les moins permsélectives et donc les plus sensibles à la rétrodiffusion et à l'osmose qui pourraient suivre ce comportement.

Les résultats publiés à ce propos dans la littérature (34) (35) ne peuvent pas néanmoins être expliqués complètement par cette interprétation. En effet, pour les auteurs cités, les variations les plus importantes de t_v se produisent pour les faibles densités de courant. Or les équations |20| et |23| montrent bien que si C_s et même les L_{ij} varient,l'effet est d'autant plus important que la polarisation et donc la densité de courant augmentent.

* On peut également prévoir qu'il puisse exister des membranes très permsélectives pour lesquelles les constantes θ et M sont telles que $\theta\Delta\pi_s/I$ et $M\Delta\pi_s/I$ soient négligeables respectivement devant Q et N. Dans ce cas, les nombres de transport mesurés se trouveraient être indépendants de l'hydrodynamique aux interfaces.

En conclusion de cette discussion, il semble indispensable, dans tous les cas, de connaître et de contrôler la polarisation de concentration aux interfaces pour vérifier au moins *a posteriori* son influence sur les mesures de flux effectuées.

CONCLUSION

La recherche et l'utilisation d'une méthodologie d'étude des membranes plus spécifiquement adaptée à la formulation de la thermodynamique des processus irréversibles nous a permis d'apporter les résultats suivants :

Les neuf coefficients phénoménologiques différentiels L_{ij} ont pu être mesurés, avec une précision de l'ordre de $\pm$ 1 à 2 % (sauf L_{11} atteint à $\pm$ 10 %).

Par rapport aux méthodes déjà présentées dans la littérature, cette méthode a l'avantage :

-de ne pas nécessiter d'hypothèses sur la valeur numérique de certains coefficients comme cela s'est fait dans (10) (5) (9).

-de permettre la vérification des réactions de réciprocité d'ONSAGER.

-de s'affranchir des imprécisions dues à la polarisation de concentration aux interfaces en contrôlant et utilisant celle-ci (toutes les autres méthodes en sont plus ou moins tributaires).

-de ne pas nécessiter de mesures faisant intervenir la pression hydrostatique dont FOLEY et al (2) ont bien montré les difficultés dues principalement aux corrections de polarisation côté support et à la compression de la membrane.

-de permettre des mesures sur des membranes fragiles, les techniques utilisées étant douces.

Par contre, la limitation principale réside dans la nécessité d'accéder au potentiel ΔE. Cet accès, qui est assez délicat expérimentalement, est limité, comme pour les méthodes de mesure de conductivité par substitution, par les ordres de grandeur relatifs de la résistance de la membrane et celles des couches de solutions s'étendant de la membrane jusqu'aux électrodes de mesure. Ainsi les mesures aux très faibles concentrations où la résistance des solutions devient largement supérieure à celle de la membrane, sont pratiquement impossibles alors qu'elles sont plus aisées pour les fortes concentrations.

L'utilisation de cette technique telle, quelle est donc difficilement envisageable au-dessous de 0,03 M pour Na Cl avec une membrane d'épaisseur courante ($\sim$ 0,2 mm).

Par ailleurs, bien que la connaissance des coefficients L_{ij} permette théoriquement, par calcul matriciel, d'accéder aux R_{ij}, l_{ij}, r_{ij}, nous avons montré qu'en utilisant des calculs numériques directs, des duplications d'erreurs très importantes rendent pratiquement inutilisables les nouvelles séries de coefficients ainsi obtenues.

Il est donc nécessaire de rechercher d'autres méthodes pour éviter que ce fait purement numérique ne devienne une cause de limitation non négligeable de l'utilisation des coefficients L_{ij}.

L'influence de la polarisation sur les nombres de transport a pu être interprétée à partir de la connaissance des coefficients L_{ij}. En résumé, on trouve que les nombres de transport volumique et ionique sont fonction d'un terme indépendant du gra dient de concentration et d'un terme correctif dû à la polarisation. Selon l'ordre de grandeur de ces deux termes et le type de convection envisagé, on peut obtenir ou non l'indépendance avec la densité de courant.

Il est important de remarquer que dans les conditions habituelles de mesure, le nombre de transport volumique est majoré et le nombre de transport du contre-ion minoré. Il est en effet très difficile d'agiter suffisamment les interfaces de la membrane pour rendre négligeable le terme de polarisation. Un test de l'erreur systématique commise en fonction de l'épaisseur de la couche de diffusion est d'ailleurs proposé.

La méthode EQUI (12) (21) qui permet de mesurer les flux dans des conditions de polarisation contrôlée s'avère être bien adaptée pour s'affranchir de ces erreurs systématiques même pour des membranes très perméables ou fragiles.

$a_{\pm}$, $a_{\pm}^{n}$	activité moyenne de solutions de NaCl de concentrations C, C^n
C	concentration molaire côté 1
C^n	concentration interfaciale côté film de polarisation
	n=1,2,3,4 selon les profils (Cf. mémoire I, figure 1)
C_o^n	concentration côté 2
C_s	concentration thermodynamique moyenne définie par l'équation |10|
D	coefficient de diffusion en solution
e	épaisseur de la membrane
ΔE	différence de potentiel entre les deux interfaces de la membrane
I	densité de courant
J_i	densité de flux de l'espèce i
	i=1,2 ou 3 respectivement pour le contre-ion, le co-ion et l'eau
J_s	densité de flux de NaCl à travers la membrane
J_v	vitesse volumique à travers la membrane
K,K'	constantes définies dans les équations |24| et |27|
l_{ij}	coefficients phénoménologiques "directs"
L_{ij}	coefficients phénoménologiques "pratiques"
M_3	masse molaire de l'eau
M,N,Q	constantes définies dans les équations |20| et |23|
P	pression hydrostatique
S	surface de la membrane
t_v	nombre de transport volumique
t_i	nombre de transport de l'espèce i
$\bar{V}_3$, $\bar{V}_s$	volume molaire partiel de l'eau, du sel
x	distance à la membrane
X_i	gradient négatif de potentiel électrochimique de l'espèce i
Δ	opérateur différence entre côtés 1 et 2
$\Delta\pi_s$	différence de pression osmotique
$\Delta\mu_s$	différence de potentiel chimique du sel
ϕ	coefficient osmotique (échelle molaire)
δ	épaisseur de la couche de polarisation
η_i	potentiel électrochimique de i
θ	constante introduite dans |24|

(1) P. MEARES in "Charged and reactive polymers II" E. SELEGNY Editor, Reidel, Publ. DORORECHT & BOSTON.

(2) T. FOLEY, J. KLINOWSKI and P. MEARES, Proc. Roy. Soc. A 336- 327 (1974)

(3) A.J. STAVERMAN, Trans Faraday Soc., 48, 176 (1952)

(4) O. KEDEM and A. KATCHALSKY, 59, 1918, 1931, 1941, (1963)

(5) K.S. SPIEGLER, Trans Faraday Soc. 54, 1408 (1958)

(6) H. K RAMER and P. MEARES, Biophys. J., 9, 1006 (1969)

(7) M. DEMARTY and E. SELEGNY, C.R. Acad. Sciences, C 276, 1549 (1973)

(8) W. DORST and A.J. STAVERMAN, Rec. Trav. Chim. 86, 61 (1967)

(9) P. MEARES, J.F. THAIN and D.G. DANSON in "Membranes", G. EISENMAN Editor, Marcel DEKKER, New York (1972)

(10) R. PATERSON and C.R. GARDNER, J. Chem. Soc. A 2254 (1971)

(11) G. THAU, R. BLOCK and O. KEDEM, Desalination, 1, 129, (1966)

(12) C. BOURDILLON and E. SELEGNY, this journal to be published

(13) A. KATCHALSKY and P. CURRAN "Non equilibrium thermodynamics in biophysics" HARVARD Univ. Press (1965)

(14) J.G. KIRKWOOD "Ion transport across membranes" Academic Press, New York (1954)

(15) Kindly furnished by Dr. E. KORNGOLD (Negev Institute)

(16) F.M. SNELL and B. STEIN, J. theoret. Biol., 10, 177 (1966)

(17) Y. ODA and T. YAWATAYA, Bull. chem. soc. Japan, 29, 673 (1956)

(18) M. BLOCK and J.A. KITCHENER, J. Electrochem. Soc., 113, 947 (1966)

(19) H.P. GREGOR and M.A. PETERSON, J. Phys. Chem., 68, 2201 (1964)

(20) Y. ODA and T. YAWATAYA, Desalination, 5, 129 (1968)

(21) C. BOURDILLON, M. DEMARTY and E. SELEGNY, J. de Chim. Phys. 71,6, 819 (1974)

(22) C. RIPOLL, M. DEMARTY and E. SELEGNY, J. de Chim. Phys. 71, 6, 828 (1974)

(23) C. BOURDILLON, M. METAYER and E. SELEGNY, J. de Chim. Phys., 3, 91, (1973)

(24) B.A. COOKE and S.J. VAN DER VALT, Electrochim. Acta, 5, 216 (1961)

(25) C. BOURDILLON, M. METAYER and E. SELEGNY, J. de Chim. Phys. 5, 788 (1974)

(26) T.S. BRUN and D. VAULA, Ber Bunsenges Physik Chem. 71, 824, (1967)

(27) Y. KABATAKE and N. KAMO 4th International Symposium on Fresh Water from the Sea, E. and A. DELYANNIS Editors. Athens, Vol. 3, 91 (1973)

(28) D. MACKAY and P. MEARES, Trans Faraday Soc., 55, 1221 (1959)

(29) P. MEARES and A.H. SUTTON, J. Colloid and interface Science, 28, 118 (1968)

(30) W.J. Mc HARDY, P. MEARES, A.H. SUTTON and J.F. THAIN, J. Colloid interfac Science, 29, 116 (1969)

(31) J.W. LORIMER, E.I. BOTERENBROOD and J.V. HERMANS, Discussion Faraday Soc. 21, 141 (1956)

(32) E.M. SCATERGOOD and E.N. LIGHTFOOT, Trans Faraday Soc. 64, 1135 (1968)

(33) V.G. LEVICH "Physicochemical hydrodynamics" Prentice Hall INC (1962)

(34) J.H.B. GEORGE and R.A. COURANT, J. Phys. Chem. 71, 246 (1967)

(35) N. LAKSHMINARAYANAIAH "Transport phenomena in Membranes", Academic Press (1969)

ANNEXE 3

CONCENTRATION POLARIZATION ON ION EXCHANGE MEMBRANES IN ELECTRODIALYSIS WITH NATURAL CONVECTION

PUBLIÉ DANS DESALINATION 13 ,129 ,(1973)

Desalination, 13 (1973) 129–146
© Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam – Printed in The Netherlands

CONCENTRATION POLARIZATION ON ION-EXCHANGE MEMBRANES IN ELECTRODIALYSIS WITH NATURAL CONVECTION:

Estimating interfacial concentrations by measurement of membrane potential decay caused by concentration relaxation after current cut-off

M. METAYER, C. BOURDILLON AND E. SELEGNY

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Faculté des Sciences et des Techniques, Université de Rouen, 76130, Mont Saint Aignan, Rouen (France)

(Received May 9, 1972; in revised form April 2, 1973)

SUMMARY

Membrane potentials measured (after interruption of the electric current at zero time) with currentless probe electrodes are extrapolated back to zero time according to a $t^{\frac{1}{2}}$ relation, consistent with the equation for concentration relaxation in a Nernst diffusion layer (DICET method). Applying the laws of natural convection, the limiting current density value can be estimated by extrapolation of interfacial concentration/current density plots to zero interfacial concentration.

When applying the method to a system with suitably selected unequal bulk concentrations on either side of the membrane (EQUI method), it allows determination of the current density at which the interfacial electrolyte concentrations are identical on both sides of the membrane. Under these conditions osmosis and electrolyte diffusion in the membrane are eliminated and Donnan potentials cancel out. This could facilitate a separate study of ionic and electro-osmotic transport in the membrane.

SYMBOLS

DICET method	–	Determination of interfacial concentrations by extrapolation as a function of time
EQUI method	–	Equal concentrations imposed on both interfaces
C, C_1, C_2	–	concentration of (1,1) electrolyte
$C(x, t)$	–	concentration at a distance x from the membrane and at diffusion time t.
D	–	diffusion coefficient of electrolyte in the solution
$\bar{D}$	–	effective diffusion coefficient of electrolyte in the membrane
e	–	membrane thickness
E_0	–	Nernst potential
ΔE	–	membrane potential

E_{equi} — potential corresponding to equal interfacial concentrations in the EQUI method
E_{st} — steady state potential (with current)
E_d, E_{d1}, E_{d2} — diffusion potentials
$E_{M(0)}$, $E_{M(t)}$ — potential at zero time, or measured at time t after the cut-off of the electric current in the DICET method
$E_{N(0)}$ — *idem* in the EQUI method
F — Faraday constant
I — current density
I_{equi} — steady state current density corresponding to equal interfacial concentrations on both sides of the membrane in the EQUI method
I_{cr} — limiting current density
J_i — total ionic flux in the solution
$\bar{J}_i$ — total flux in the membrane
P — permeability constant of the membrane defined in (*2*)
R — gas constant
t — time
t^+, t^- — transport numbers in the free solution
$\bar{t}^+$, $\bar{t}^-$ — transport numbers in the membrane
T — absolute temperature
x — normal distance from the membrane in the solution
z — coefficient: $z = 1$ for cation exchange membrane
$z = -1$ for anion exchange membrane
δ — Nernst Layer thickness
γ — mean activity coefficient of (1,1) electrolyte
$\bar{\phi} - \phi$ — Donnan potential

I. INTRODUCTION

Many recent studies on electrodialysis have described the complex situations along ion-exchange membranes of diffusion layers linked to hydrodynamic factors.

In this paper we have chosen concentration-profiles whose comparison shows the influence of polarization on the membrane parameters.

Among the methods for studying this polarization, the measurement of the concentration overpotential is the most interesting for analysis of concentration profiles in the diffusion layers. This was developed for the first time by B. A. Cooke (*1*). According to the same principle we have followed a different experimental procedure introducing a supplementary parameter.

After presenting a brief review on polarization in order to define our hypotheses, our method for measuring the concentration-profiles and its application to a profile of theoretical interest are described.

1.1. Polarizing a charged membrane (theoretical)

Let us consider the following electrochemical chain:

Cathode	Solution 1 Electrolyte (1,1)	Ion exchange membrane	Solution 2, same Electrolyte (1,1)	Anode

If an electric field is imposed on the system, the difference between the electrochemical properties of the membrane and those of the solution causes a polarization at the interfaces. The transport number of counter ions in the membrane ($\bar{t}_i$) is higher than that of the same ion in the solution (t_i). Just as with an electrode, a diffusion-convection must take charge of those transports that are not assured by electromigration.

Thus a diffusion layer is formed on each side of the membrane. The contribution of each kind of transport in this layer to the overall ionic flux varies with the distance x from the membrane and with the kind of convection.

It is usual as it is with electrodes, to simplify the real situation by considering that there is a diffusion-film of thickness δ adjacent to the membrane in which

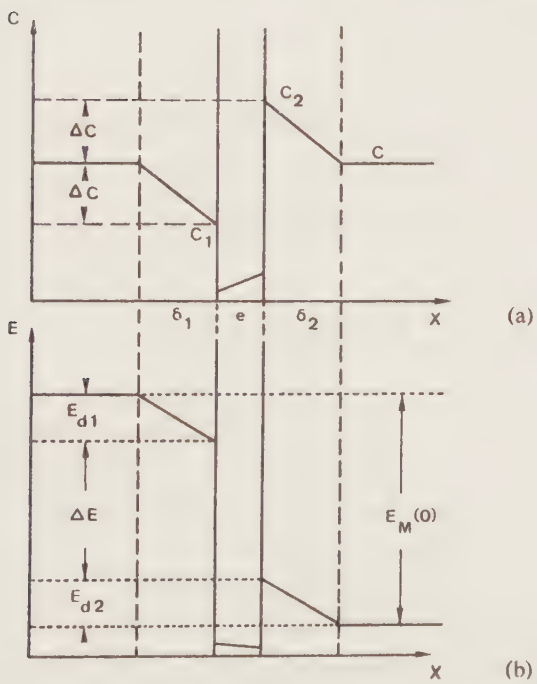


Fig. 1a. Idealized profiles of the concentration, C in the film/cation exchange membrane/film system in quasi-stationary state.

x: distance from the membrane and imposed direction of the electric current; δ_1, δ_2: thicknesses of the Nernst films; e: thickness of the membrane.

Fig. 1b. Potentials corresponding to concentration profiles of Fig. 1a at zero time when the current of electrodialysis is cut off.

the convection contribution is considered nil and in which the concentration gradient is linear (Nernst's hypothesis).

If it is admitted that a steady state can be attained before the concentrations in the bulk solutions have changed, then a stable concentration profile corresponds to a current density (*1*). This is schematically represented in Fig. 1 for the case of equal concentrations on either side of the membrane.

An increase in the electric flux causes a modification in the diffusion layers, and there is a current density for which the diffusion contribution becomes insufficient compared to the "ion consumption" by the membrane at interface 1. The concentration (C_1) tends towards zero at this interface. The corresponding current density is the limiting current density (I_{cr}).

With the assumption of a steady state and in the case of Fig. 1a, the overall flux at the interfaces leads to a classical expression of the current density (*2*).

	Diffusion	*Electromigration*
In the Nernst films	$J^+ = -D\frac{\partial C}{\partial x} = D\frac{(C_1 - C)}{\delta}$	$J^+ = z\frac{t^+ I}{F}$
In the membrane	$\bar{J}^+ = -\bar{D}\frac{\partial \bar{C}}{\partial x} = -P\frac{(C_2 - C_1)}{e}$	$\bar{J}^+ = z\frac{\bar{t}^+ I}{F}$

$J_i = J_i$ (diffusion) + j_i (electric)
Thus

$$I = \frac{F(C_2 - C_1)}{2z(\bar{t}^+ - t^+)}\left(\frac{2P}{e} + \frac{D}{\delta}\right) \tag{1}$$

for I_{cr}

$C_1 = 0$

$C_2 = 2C$

gives

$$I_{cr} = \frac{CF\left(\frac{2P}{e} + \frac{D}{\delta}\right)}{z(\bar{t}^+ - t^+)} \tag{2}$$

These calculations have been completed recently by Spiegler (*16*).

1.2. Methods of studying polarization

There are three different methods of studying polarization.

1) *pH measurements* (*3, 4*)

The limiting current density is determined by following the variations in the

pH of the solutions circulating in an electrodialyser. This method is not very precise.

2) *Voltamperometry* (*5*, *6*)

The intensity–potential curve presents an inflexion point around the limiting current density.

3) *Determination of the interfacial concentrations*

Optical methods: Interferometry (*7*) or holography (*8*) can give an idea of the concentration profiles, but perfecting such methods is a rather delicate problem.

Overpotential method: Cooke's studies, subsequently taken up by Y. Onoue (*9*) and T. Sata (*5*), make use of the following principle. In the presence of an electric field, and at equilibrium, different concentration potentials correspond to the different concentration gradients in the film/membrane/film sandwich (Fig. 1a). These potentials are masked by the important ohmic potential difference and therefore cannot be measured.

At the moment the current supply is cut off, this ohmic potential disappears and the measured potential $E_{M(0)}$ (Fig. 1b) is representative of the concentration profiles existing before the current is cut off. If there is a known relation between the two thicknesses δ_1 and δ_2 of the diffusion layers, then the potential measured can be related to the interfacial concentrations C_1 and C_2.

As for our approach to this problem, in order to avoid the difficulties which are inherent in the quasi-instantaneous measurement of $E_{M(0)}$ we preferred to develop a technique based on extrapolations to zero time starting at the cut-off of the electrodialytic current.

II. DICET METHOD

II.1. Choice of the technique used

Two main aims are first fixed:

1) To impose a known ratio between the mean thicknesses δ_1 and δ_2 of the diffusion layers.

2) To find a way of access to the potential of the polarized system at the very moment the current is switched off ($E_{M(0)}$).

As for the first objective, the simplest way is to proceed by defining a type of convection for which the two Nernst films are of the same thickness.

A solution often used to control the thicknesses of diffusion-layers about the electrodes is to use forced convection, but this is difficult to realize since the membranes are supple and may be deformed. Under such conditions it is difficult to obtain convections of the same efficiency on either side of the membrane.

We have rather chosen to work in natural convection with the initial concentrations equal on both sides of the membrane (case treated in Fig. 1). The laws of natural convection (*10*) show that in this case the average thicknesses of the two films are more or less equal.

Now to the second objective. There are two ways to measure $E_{M(0)}$:

1) A quasi-instantaneous determination (method used by Cooke).

2) Recording the evolution of the potential $E_{M(t)}$ as a function of time, taking the instant when the current is switched off as the origin. This is the solution that we have chosen.

To proceed with ease to this extrapolation, we sought the law governing the variation of $E_{M(t)}$. This law is dependent on the return to equilibrium of the polarized system. We have called this phenomenon "diffusion–relaxation".

II.2. Theory of diffusion–relaxation

When the current supply is cut off, electromigration no longer intervenes and convection is negligible *just* at the membrane/solution interfaces (during passage of the current it could exist in the form of electro-osmosis). The return to equilibrium is effected by diffusion only, so long as no convection attains the interface.

Diffusion of the electrolyte through the membrane is limited compared to diffusion in the film; (recall that this is not only due to the diffusion coefficient and tortuosity, but also to different concentration and potential gradients in the

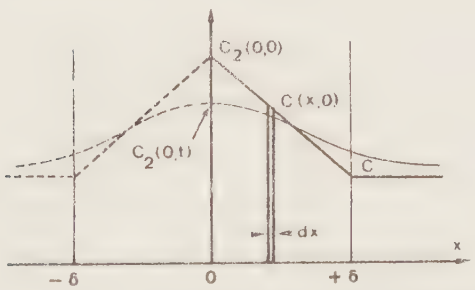


Fig. 2. Theoretical diagram for calculating diffusion–relaxation on interface 2. Ordinate axis: concentrations; Abscissa: distance from the membrane.

two sections). Thus to a good approximation the membrane can be regarded as an impermeable boundary.

We will calculate, the evolution of the concentration $C_2\,(0, t)$ for $x = 0$ as a function of time in the semi-infinite medium that is characterized by the initial distributions (Fig. 2):

$$\text{for } t = 0 \text{ and } 0 < x < \delta \qquad C(x,0) - C = (C_2 - C)\left(1 - \frac{x}{\delta}\right) \tag{3}$$

$$x > \delta \qquad C(x,0) - C = 0$$

(for $x = 0$, the diffusion system is limited by an impermeable boundary).

$C(x, t)$ represents the concentration at the distance x from the boundary at time t.

$C_2 = C_2\ (0, 0)$ is the initial concentration very close to the boundary ($x = 0$, $t = 0$).

C, the concentration far away from boundary, remains constant regardless of the value of t

Convection is disregarded in this system.

Such a diffusion system can be regarded as a succession of plane sources situated within the domain $(0, \delta)$ and defined by their thickness dx and their initial concentration $C(x, 0)$ (Fig. 2).

The contribution of each source to the concentration $C_2(0, t)$ is in accord with J. Crank (*11*):

$$d[C_2(0,t) - C] = \frac{C(x,0) - C}{2(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} e^{-(x^2/4Dt)}\, dx \tag{4}$$

Taking account of the reflection on the boundary, combining Eqs. (3) and (4), and integrating the plane sources within the domain $(0, \delta)$ gives

$$C_2(0,t) - C = 2\int_0^{+\delta} \frac{(C_2 - C)\,(1 - (x/\delta))}{2(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} e^{-(x^2/4Dt)}\, dx$$

This integral leads to

$$C_2(0,t) = \left[(C_2 - C)\mathrm{erf}\frac{\delta}{2(Dt)^{\frac{1}{2}}} + \frac{2(C_2 - C)\,(Dt)^{\frac{1}{2}}}{\delta\pi^{\frac{1}{2}}}(e^{-(\delta^2/4Dt)} - 1)\right] + C \tag{5}$$

If t is not too long, the asymptotic development of the erf function can be effected, and Eq. (5) becomes:

$$\boxed{C_2(0,t) = C_2 + (C - C_2)\frac{2}{\delta}\frac{(Dt)^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}}} \tag{6}$$

$$\boxed{C_1(0,t) = C_1 + (C - C_1)\frac{2}{\delta}\frac{(Dt)^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}}} \tag{7}$$

The real system is constituted by the membrane, regarded as an impermeable boundary, and the two diffusion films (see Fig. 1a).

In the film (see Fig. 1a) the real profile does not correspond exactly to that described in Eq. (3), but the Nernst approximation is better when x is small (*12*). At the beginning of the diffusion-relaxation, only the zone near to $x = 0$ has

any appreciable influence on the concentration $C_2(0, t)$, as long as the time remains sufficiently short (generally less than 10 seconds in natural convection). Eqs. (6) and (7) effectively account for the evolution of the concentration at the interfaces.

$E_{M(t)}$ can be attained experimentally. It is composed of diffusion potentials E_d in the films, of Donnan potentials at both interfaces of the membrane and of a diffusion potential $\bar{E}_d$ within the membrane itself. $\bar{E}_d$ is negligible when the membrane has good permselectivity.

At the beginning of the "diffusion relaxation" the electrochemical modifications concern only the Nernst films, and the membrane behaves as an electrode system reacting instantaneously to the interfacial concentrations. For a relatively short time (*e.g.* 5 seconds in natural convection) the variation of concentration by diffusion is low, and the potential $E_{M(t)}$ can thus be considered as proportional to the difference (ΔC) between the concentrations in each film.

If C_1, C_2, C, δ and D are constant in Eqs. (6) and (7), the law governing the variation of the potential $E_{M(t)}$ is of the type:

$$E_{M(t)} \simeq E_{M(0)} + A(t)^{\frac{1}{2}}$$

Thus we have access to $E_{M(0)}$ by extrapolation of the straight lines $E_{M(t)} = f(t^{\frac{1}{2}})$ to $t = 0$. (This approximation is practical though not always valid, especially at high polarization. It is more exact to extrapolate $C_1(0, t)$ or $C_2(0, t)$ in function of $t^{\frac{1}{2}}$.) Note that Eqs. [6] and [7] enable also a thickness of the diffusion layers to be calculated. This particular aspect will be developed in the next paper (*17*).

II.3. Calculated reference curve

The potential $E_{M(0)}$ can be related to interfacial concentrations. The choice of a concentration profile model (Fig. 1a) enables calculation of the three potentials concerned:

$$E_{M(0)} = E_{d1} + E_{d2} + \overline{\Delta E}$$

When the two diffusion layers are of equal thickness:

$$E_{M(0)} = \frac{2RT}{F}(\bar{t}^+ - t^+) \log \frac{(a\pm)_2}{(a\pm)_1} \tag{8}$$

$(a\pm)_2$ and $(a\pm)_1$ being the mean activities of the electrolyte at the interfaces.

Thus it is possible to calculate the reference curve $E_{M(0)} = f(\Delta C)$; it will suffice to refer to this curve in order to obtain the concentration on the interface corresponding to each experimental value of $E_{M(0)}$.

II.4. Recapitulation of the DICET method

It is useful to resume the operations and the order in which they are carried out: this is done most clearly by a series of schematic diagrams in Fig. 3.

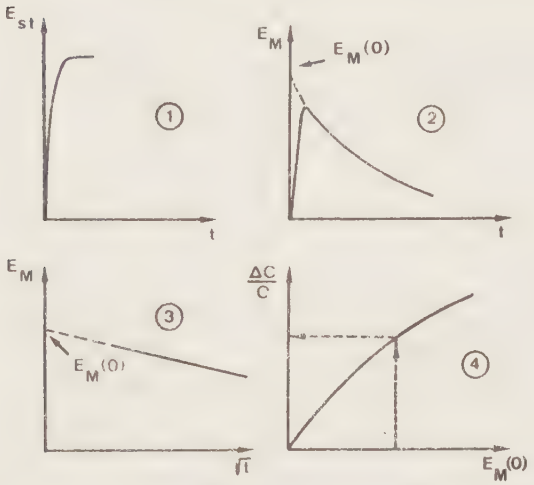


Fig. 3. Diagrammatic principle of the DICET method for the determination of the concentrations on the interfaces.

1. Obtaining a quasi-stationary equilibrium potential for a given current density.
2. Switching off the current and plotting E_M as a function of time.
3. Graphic (or calculated) extrapolation of E_M according to the $t^{\frac{1}{2}}$ law explained in the text.
4. The $E_{M(0)}$ values thus obtained give access to $\Delta C/C$ and hence to the interfacial concentrations by the intermediary of a calculated reference curve (Eq. [8]).

III. EQUI METHOD

Since the electric current causes polarization of the Nernst films during electrodialysis, the transports in the membrane are not directly determined by the concentrations of the bulk solutions but by the concentrations at the interfaces. Most particularly in a system that is constituted by a polarized membrane separating two identical solutions, osmosis and back-diffusion are superimposed on the electrotransport. In the experimental determinations these parasitic phenomena have usually been disregarded. In order to eliminate them in a more fundamental study of the transport of water and ions due only to an electric field, one must try to impose equal interfacial concentrations on the two sides of the membrane. One of our objectives is to perfect a method enabling these conditions to be imposed.

In the DICET method, these conditions are satisfied only before the current passes, but the difference between the two interfacial concentrations increases with current density. To obtain the equiconcentration during the current's passage, it is therefore necessary to start from different concentrations in solutions 1 and 2 and to impose the direction of the current in such a way that the interfacial concentrations become equal in the steady state. This situation corresponds to a

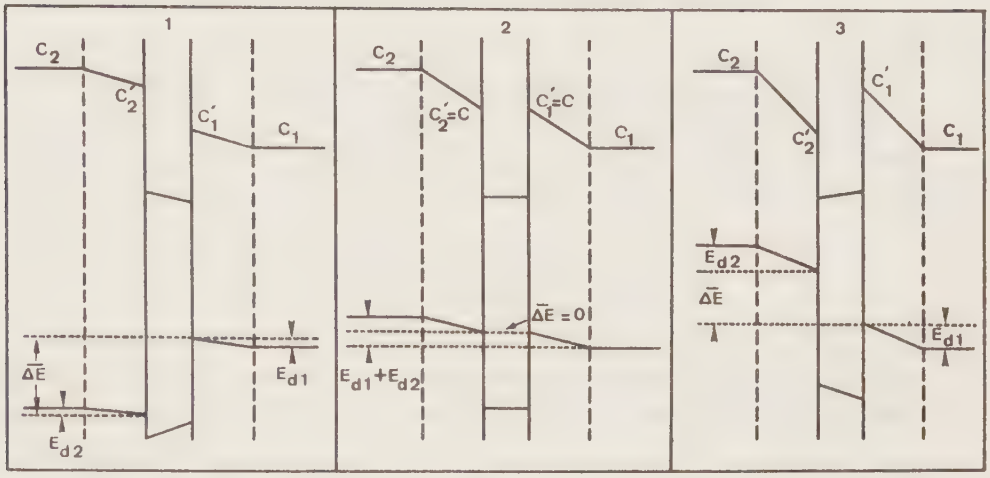


Fig. 4. Principle of the EQUI method. Shapes of the concentration and potential-profiles (same conventions as in Fig. 1) for three different current densities.

1. current density lower than I_{equi}
2. current density corresponding to the desired situation: equiconcentrations on the interfaces I_{equi}
3. current density higher than I_{equi} (the interfacial concentrations are reversed).

current density I_{equi} such that polarization in the films compensates for the concentration difference in solutions 1 and 2.

In Fig. 4 we represent three cases of concentration and potential gradients for different current densities (for a cation exchange membrane).

Let a pair of C_1 and C_2 concentrations in the bulk solutions be selected in function of the concentration C to be imposed on the interfaces. For increasing I values, the system necessarily passes through profile 2. This profile presents the sought avantage of being such that

$$C'_1 = C'_2 = C = \frac{C_1 + C_2}{2}$$

if the diffusion layers' thicknesses are equal (Fig. 4).

Our first objective is to find a way of detecting experimentally the current density I_{equi}. Then for equi-concentration gradients in the films

$$\left(\frac{\Delta C}{\delta} = \frac{C_1 - C_2}{2\delta} \right)$$

III.2. Obtaining I_{equi}

We will see in the experimental part that the same experimental set-up can

be used for both methods. The potential at the very instant the current is cut off (then $E_{N(0)}$) is obtained by extrapolation of the straight line $E_{N(t)} = f(t^{\frac{1}{2}})$.

The potential E_{equi} can be calculated. It suffices to note that for the current density I_{equi} (profile 2) the membrane potential is nil (if there is no intrinsic assymmetry in the membrane). $E_{N(0)}$ is thus composed only of diffusion potentials:

$$E_{d1} + E_{d2} = (1 - 2t_{Na^+}) \frac{RT}{F} \log \frac{(a\pm)_2}{(a\pm)_1}$$

For the concentration couple C_1 and C_2, $E_{N(0)} = f(I)$ can be drawn. By recording $E_{d1} + E_{d2}$ on this curve we obtain the current density corresponding to the equiconcentration. This is repeated for different concentration couples chosen in such a way that:

$$\frac{C_2 + C_1}{2} = C$$

In this way, the equiconcentration current density can be plotted as a function of the imposed concentration difference ($2\Delta C$).

III.3. Recapitulation of the EQUI method

Fig. 5 is a theoretical diagram of the successive steps of the EQUI method.

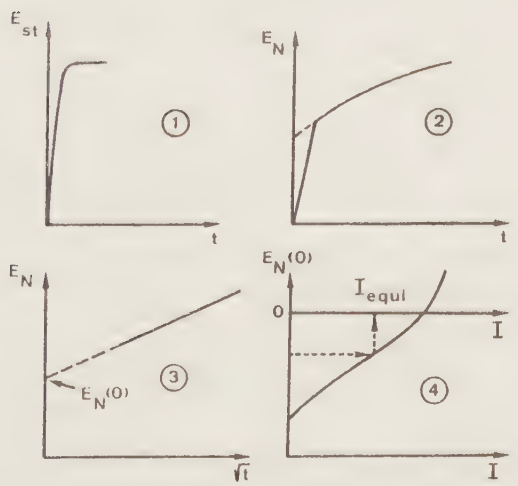


Fig. 5. Diagrammatic principle of the EQUI method.
1. Obtaining a quasi-stationary state for a given current density.
2. Switching off the current and plotting $E_{N(0)}$ as a function of time.
3. Graphic determination of $E_{N(0)}$ as above.
4. The $E_{N(0)}$ values obtained for different current densities are plotted as a function of I (with ΔC constant). The current density I_{equi} corresponding to the calculated potential $Ed1 + Ed2$ (membrane potential zero) is thus found.

IV. EXPERIMENTAL

The two methods previously described depend on determining the potentials $E_{M(0)}$ (DICET) and $E_{N(0)}$ (EQUI) at current cut-off. Apparatus and experimental methods are thus the same in both cases. For the electrodialysis apparatus, we followed Kooistra's (*6*) lay-out.

However as reversible electrodes are polarized too quickly for high current densities, we preferred to use irreversible injection electrodes (Pt). In this case it is also necessary to insert auxiliary membranes to avoid the return of ions resulting from reactions into the compartments studied. Practically this combination plays the role of much less polarizable reversible electrodes.

The sequence of membrane adopted and the concentrations in the different compartments are shown in Fig. 6.

So as to minimize perturbances of the electric fields or of hydrodynamic movements close to the membrane, the potential difference between the two central compartments is measured by two capillary tubes containing Ag/AgCl electrodes.

The electrical lay-out is given in Fig. 7. For electric potential measurements in the presence of an electric field we use an electronic voltmeter with a differential input (SOLEA EPL 1 + TD 11 G). The cells are thermostatically controlled by a circulatory device ($t = 25°C \pm 1°C$).

We proceeded experimentally as follows:

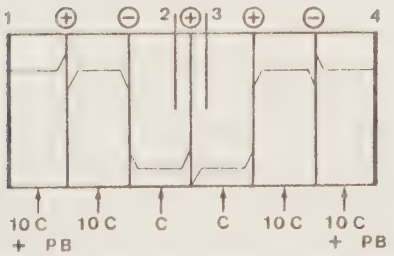


Fig. 6. Arrangement of the membranes in the electrodialytic cell: + cation exchange membrane, − anion exchange membrane.

1 and 4. current injection platinum electrodes

2 and 3. capillary tubes for measuring the potential difference between the two sides of studied membrane: PB: phosphate buffer

The concentration profiles in each compartment are diagrammatically shown by fine lines.

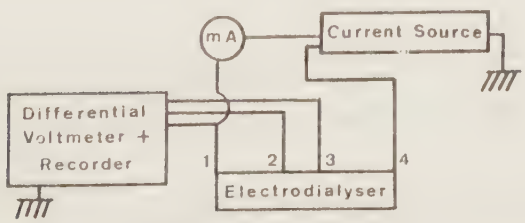


Fig. 7. Electrical lay-out. Points 1, 2, 3 and 4 correspond to those defined in Fig. 6.

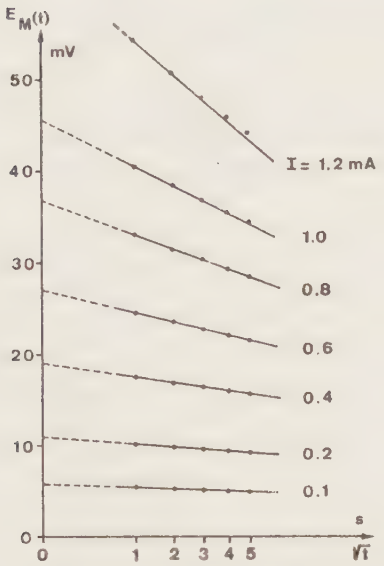


Fig. 7 bis. Example of the evolution of $E_{M(t)}$ potentials as a function of the square root of time after the electrodialysis current cut off. NaCl 10^{-2} M membrane surface = πcm^2.

For a given current density, recordings of the potential differences between the two faces of the membrane have shown that the attainment of a steady state with natural convection needs from 2 to 10 minutes depending on the initial concentrations.

Taking switch-off of the current supply as the origin of time, $E_{M(t)}$ (or $E_{N(t)}$) is recorded as a function of time using a recording device (speed: 600 mm/min).

The solutions are then agitated and renewed and the experiment repeated usually 4 or 5 times until the measurement of $E_{M(t)}$ (or $E_{N(t)}$) has been reproduced.

Under these conditions, the variation of $E_{M(0)}$ obtained graphically by extrapolation of $E_{M(t)}$ as a function of t is 2 or 3%.

The $E_{M(0)}$ results are exploited by using the standard curves which are calculated precisely from the activity coefficient relation given by Robinson and Stokes (*14*) (for $C < 0.2$ M)

$$-\log \gamma = \frac{0.5115\, C^{\frac{1}{2}}}{1 + 1.316\, C^{\frac{1}{2}}} - 0.055\, C$$

Each of these methods has been tested with a sulfonic membrane (PROGIL C 892) and with an NaCl concentrations ranging from $2 \cdot 10^{-3}$ M to $2 \cdot 10^{-1}$ M.

V. RESULTS OBTAINED FOR THE TWO DIFFERENT METHODS. DISCUSSION

V.1. DICET method

The straight line curve in Fig. 7b proves the validity of our hypotheses on diffusion relaxation.

Figs. 8 and 9 give the C_1 values obtained as a function of I for different solution concentrations C. (Only C_1 is shown, for implicitly $C_2 - C = C - C_1 = \Delta C$).

Under the conditions in which the measurements are carried out here, we have not obtained, in the limiting current density zone, good linearity of $E_{M(t)} = f(t^{\frac{1}{2}})$ (or even of $C_1(0, t) = f(t^{\frac{1}{2}})$)*.

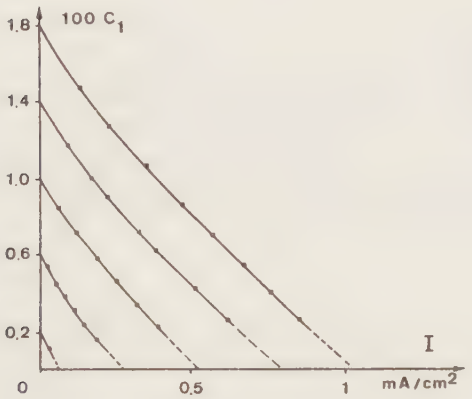


Fig. 8. Concentrations on interface 1 in function of the current density I and for different NaCl concentrations 0.2 10^{-2} M to 1.8 10^{-2} M) in the solution. Extrapolation of these curves leads to the limiting current densities.

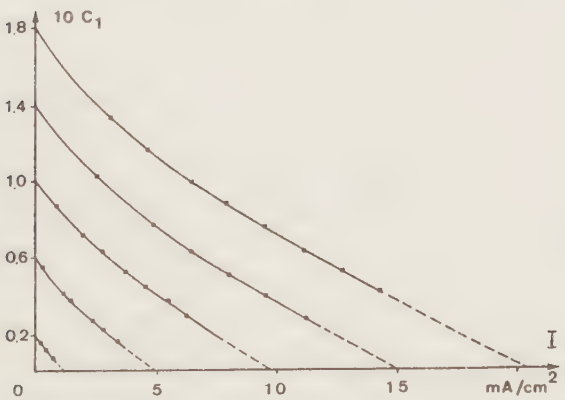


Fig. 9. Idem Fig. 8, but for NaCl concentrations of 0.02 M to 0.18 M.

* Since this paper was submitted for publication, we have been able to explain the deviations in linearity in function of the square root of time for the highest current densities studied. The micro-capillary tubes that we used presented too high an impedance, thus superimposing a capacitive potential.

Once this has been remedied, the extrapolation law of $C_{1(0,t)} = f(t^{\frac{1}{2}})$ becomes valid regardless of the polarization. This will be discussed in detail in a future article on the application of this method in forced convection.

However a value of limiting current density can thus be obtained by extrapolation of $C_1 = f(I)$.

As is shown in another paper on natural convection along membranes (*17*), ΔC is dependent on the 4/5 power of I. The curves in Figs. 8 and 9 have been extrapolated according to this law.

We thus have access to limiting current densities for the type of convection envisaged.

V.2. EQUI method

As in the preceding method the extrapolation of $E_{N(t)} = f(t^{\frac{1}{2}})$ are governed by the diffusion relaxation law (II.2).

For a selected concentration of 10^{-1} NaCl we give the set of curves $E_{N(0)} = f(I)$ for each ΔC studied (Fig. 10).

The I_{equi} values thus obtained are compared with the results of the DICET

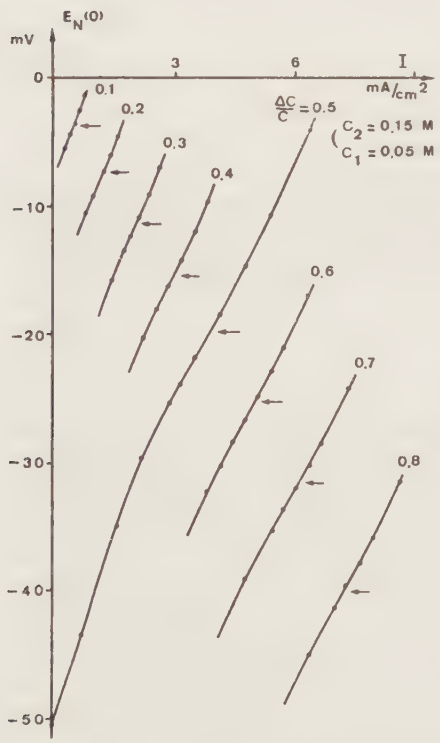


Fig. 10. Diagrams of the evolution with the current density of the potential $E_{N(0)}$ corresponding to the instant of the switch-off of the current for different values of $\Delta C/C$. Calculations of $\Delta C/C$ from C_1 and C_2 are illustrated for 0.5. The calculated E_{equi} potentials for which the membrane potential $\Delta E = 0$ and corresponding to current density I_{equi} are indicated by arrows. The interfacial equi-concentration C is the same and equal to 0.1 M NaCl for all $C_1 - C_2$ couples of this diagram.

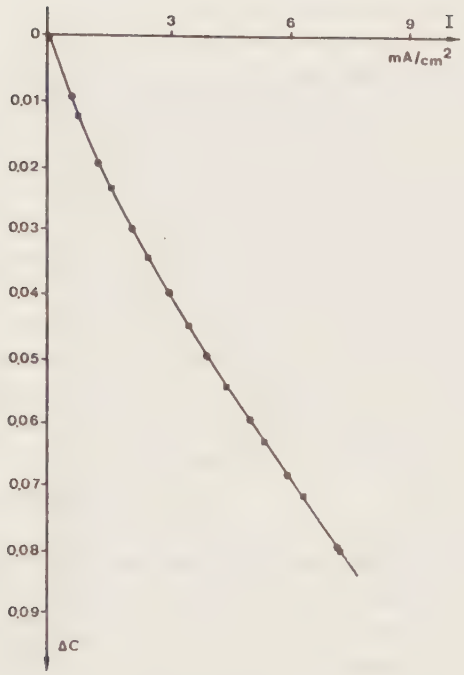


Fig. 11. Comparison of the results obtained by the two methods. ■ correspond to the DICET method and * to the EQUI method. Remember that in the first case the concentration gradient ΔC of the Nernst layer was determined for a given current density (for Bulk solutions $C = 0.1$ M NaCl); inversely in the second case the current density I_{equt} was determined for a given ΔC (for interfacial equiconcentration $C = 0.1$ M NaCl).

method. The membrane studied (PROGIL C 892) is characterized by low permeability, and the non-electric fluxes are negligible; this is confirmed by Fig. 11. Studies are now being carried out on more permeable membranes for which there is a significant difference between the results obtained by the two methods.

V.3. Conclusion

We have presented here the principles of two methods based on diffusion–relaxation over potential measurements in a film/membrane/film sandwich starting at current cut-off.

It is shown that supposing that the membranes contribution to the diffusion–relaxation phenomenon is negligible, the evolution in the interfacial concentrations or, in first approximation, the overpotential is a linear function of the square root of time.

Compared to a quasi-instantaneous measurement this technique leads more-

over to a determination of the concentration gradient at the interface*. Experimental verifications have been made over a wide range of NaCl concentrations with a cation exchange membrane. The first method proposed (DICET) gives access to the interfacial concentrations/bulk solution concentrations/current density graphs. As we have shown in other papers, these results follow the natural convection laws and enable thicknesses of diffusion layers to be calculated (*13*, *17*).

This can be useful for a profile analysis of the polarized system and for evaluating different fluxes which depend on the interfacial concentrations along the membrane (most authors, especially when studying electroosmosis, do not make this difference and approximate the interfacial concentrations.)

But for a very precise study of the parameters implicated in electrodialysis, this method can still be insufficient, and we have been lead to define the EQUI method.

This method allows a pure electrotransport to be obtained because retrodiffusion and osmosis through the membrane are eliminated.

It is possible to vary the electrotransport fluxes for a constant concentration of all species in the membrane and at the interfaces, and thus advantage can be taken of all the theoretical simplifications that it ensures (constant swelling, constant exclusion, equal Donnan potentials).

A simple comparison of the $I = f(\Delta C)$ curves drawn by the two methods shows whether one can or cannot neglect the non electric fluxes with a given membrane.

Finally from the theoretical point of view of insoluble polyions, this method should enable us to investigate electrotransport in variable charge-density membranes. The interest of such membranes in the theoretical approach to ion exchange material has been already shown by Metayer *et al.* (*15*).

REFERENCES

1. B. A. Cooke, *Electrochim. Acta*, 3 (1961) 707.
2. S. M. Partridge and A. M. Peers, *J. Appl. Chim.*, 8 (48) (1958).
3. T. R. E. Kressman and F. L. Tye, *Trans. Electrochem. Soc.*, 25 (1969) 116.
4. N. W. Rosenberg and C. E. Tirell, *Ind. Eng. Chem.*, 49 (1957) 790.
5. T. Sata and R. Yamane, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42(2) (1969) 279.
6. W. Kooistra, *Desalination*, 2 (1967) 179.
7. K. S. Spiegler, *Colloque sur les membranes à perméabilité sélective*, Paris, 1967.
8. C. Durou et J. Mahenc, *C.R. Acad. Sci.*, 272 (1971) 2035.
9. Y. Onoue, *Denki Kogobu*, 30 (1962) 415.

* The technique used to determine the overpotential as a function of time using a recording device (which has the advantage of being a simple one) can easily be improved by using a data acquisition system connected to a calculator or a computer.

This technique which conciliates the quasi-instantaneous determination with the extrapolation as a function of the square root of time has the advantage of rendering the exploitation of the results much quicker and is at present being developed in our laboratory.

10. B. LEVICH, *Acta Physicochim.*, 19 (1964) 117.
11. J. CRANK, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford at the Clarendon Press, 1967.
12. A. BABAJIDE AND T. FAHIDY, *Chem. Eng. Sci.*, 26 (1971) 969.
13. M. METAYER, C. BOURDILLON ET F. SELEGNY, *C.R.Acad.Sci.* Section C, 272 (1971) 1635.
14. R. A. ROBINSON AND R. H. STOKES, *Electrolyte Solutions*, Butterworths, London, 1969.
15. M. METAYER AND E. SELEGNY, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A_5 (3) (1971) 611–632, and 633–651.
16. K. S. SPIEGLER, *Desalination*, 9 (1971) 367–385.
17. C. BOURDILLON, M. METAYER AND E. SELEGNY, *J. Chim. Phys.*, 70 (1973) 722.

ANNEXE 4

ELECTRODIALYSE:CONVECTION NATURELLE VERTICALE AU NIVEAU DES MEMBRANES ÉCHANGEUSES D'IONS POLARISÉES

PUBLIÉ DANS LE "JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE"
5,722,(1973)

N° 92. — ÉLECTRODIALYSE : CONVECTION NATURELLE VERTICALE AU NIVEAU DES MEMBRANES ÉCHANGEUSES D'IONS POLARISÉES,

par C. Bourdillon, M. Metayer et E. Selegny.

(Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Faculté des Sciences de Rouen et ISHN, 76-Mont-Saint-Aignan.)

(Manuscrit reçu le 24.7.72.)

SOMMAIRE

Les résultats d'un article précédent (1) concernant la détermination des concentrations aux interfaces d'une membrane échangeuse d'ions polarisée à l'aide des méthodes DICET et EQUI, sont interprétés dans le cadre des lois de la convection naturelle. Les couches de diffusion de chaque côté de la membrane semblent contrôlées comme pour les électrodes par une loi hydrodynamique de la forme :

$$Nu = a(GrSc)^{\frac{1}{4}}$$

De ce fait, il est possible de déterminer une densité de courant critique moyenne par extrapolation d'une relation reliant le gradient de concentration dans les films aux densités de courant, sans faire de mesure dans la zone de densité de courant sur-critique. D'autre part, un bon accord est obtenu entre différents calculs conduisant aux épaisseurs des couches de Nernst le long de la membrane.

SUMMARY

In a previous article (1) the results concerning the determination of the interfacial concentration of the solution on polarized ion-exchange membranes by the DICET and EQUI methods have been reported; they are interpreted here using the laws of natural convection. Just as for electrodes, the diffusion layers on both sides of the membrane are described by a hydrodynamic law of the form :

$$Nu = a(GrSc)^{\frac{1}{4}}$$

Thus an average critical current density can be obtained by extrapolation of subcritical current-film concentration gradient relations. The concentration dependance of the critical current can be studied without attaining overcritical currents. Finally the thicknesses of the Nernst layer calculated by different approaches are all three in good agreement with each ether.

Introduction.

Dans un article précédent (1), nous avions décrit une nouvelle technique d'étude de la polarisation des membranes échangeuses d'ions. Cette technique basée sur la « diffusion de relaxation » des films de Nernst de chaque côté de la membrane permet d'atteindre par extrapolation la valeur du potentiel au temps zéro de l'interruption du courant.

Le potentiel ainsi déterminé est relié aux concentrations aux interfaces membrane/solution d'où la possibilité, soit de déterminer ces concentrations interfaciales (méthode DICET), soit d'imposer des concentrations interfaciales égales (méthode EQUI).

Ces deux méthodes reposent sur l'hypothèse de l'égalité des épaisseurs de couche de diffusion, épaisseurs qui dépendent de l'efficacité de la convection de chaque côté de la membrane. Comme il est difficile d'obtenir deux convections forcées identiques de chaque côté de la membrane, en particulier à cause du manque de rigidité de celle-ci, nous avions choisi de travailler en convection naturelle.

Le but de ce mémoire est de montrer que les résultats obtenus antérieurement (1) *correspondent aux lois de la convection naturelle.*

Ceci va nous permettre :

1) de justifier la détermination d'une densité de courant critique par l'extrapolation proposée (1) des courbes $\log I = f(\log \Delta C)$.

2) de justifier l'hypothèse de l'égalité des épaisseurs moyennes de couches de Nernst obtenues dans les conditions où nous travaillons.

3) de déterminer ces épaisseurs par trois approches théoriques différentes.

I. — Étude de la polarisation d'une membrane échangeuse d'ions par la méthode DICET.

I.1. — *Principe de la polarisation.*

Le principe de la polarisation des membranes a été rappelé dans (1) et nous explicitons ici uniquement les différentes hypothèses utilisées ainsi que le profil de concentration pris comme modèle (fig. 1 cas d'une membrane échangeuse de cations).

Nous avons supposé qu'un régime quasi-stationnaire s'établit en convection naturelle verticale et que cette convection conduit à des couches de diffusion d'épaisseurs moyennes égales de chaque côté de la membrane.

Il est aisé de montrer alors que :

$$C_2 - C = C - C_1 = \Delta C \quad \text{(fig. 1.)}$$

Si le transport d'eau et la diffusion dans la membrane sont négligés, l'expression classique approchée de la densité de courant est :

$$I = \frac{FD\Delta C}{\delta z(\bar{t}^+ - t^+)} \qquad (1)$$

film. Dans ces conditions en application des équations (1) et (4)

$$Nu = \frac{hz(\bar{t}^+ - t^+)I}{\Delta C\, DF} \qquad (5)$$

soit en reportant dans (3)

$$I = aB\,\Delta C^{\frac{5}{4}} \qquad (6)$$

avec

$$B = \frac{1}{\bar{t}^+ - t^+} zFD\left(\frac{\nu}{D}\right)^{\frac{1}{4}}\left(\frac{g\alpha}{\nu^2}\right)^{\frac{1}{4}} h^{-\frac{1}{4}}$$

pour

$\Delta C = C$ c'est-à-dire pour la densité de courant critique :

$$I_{cr} = aBC^{\frac{5}{4}} \qquad (7)$$

III. — Exploitation des résultats expérimentaux :

III.1. — *L'électrodialyseur.*

Le schéma de principe de l'électrodialyseur ainsi que les modes opératoires ont été décrits (1), mais nous précisons ici la géométrie de la cellule utilisée (fig. 2) puisque cette géométrie a une grande influence sur la convection obtenue.

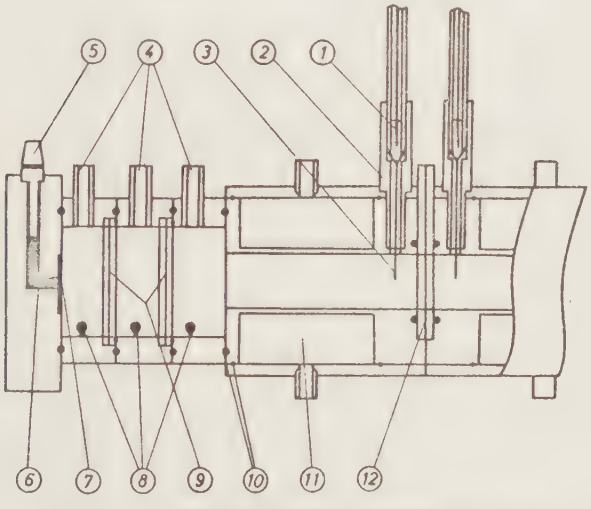


Fig. 2. — Coupe des cellules de mesure utilisées (matière Altuglas).

(1) électrode Ag/AgCl de mesure.
(2) porte-capillaire à position repérée.
(3) capillaire.
(4) évacuation des solutions.
(5) électrode d'injection de courant composée de (6) mercure assurant le contact avec (7) électrode de Pt.
(8) arrivée des solutions.
(9) membranes auxiliaires.
(10) joints toriques d'étanchéité.
(11) circuit de thermostatation.
(12) membrane étudiée.

L'utilisation d'un porte-membrane amovible pourvu d'une ouverture circulaire permet de connaître au mieux la surface de la membrane (ici πcm^2).

Nous avons pris des précautions particulières pour assurer :

— des lignes de champ les plus parallèles possible (cellules centrales longues du diamètre de la membrane),

— une température contrôlée ($t = 25° \pm 1$ °C),

— une perturbation minimale par les pointes de mesure du potentiel (utilisation de capillaires remplis des mêmes solutions que les compartiments dans lesquels plongent, hors du champ, des électrodes Ag/Ag Cl) (cf fig. 2). [Nous avons montré (1), qu'à l'aide de cet appareillage, il était possible d'obtenir les valeurs des concentrations interfaciales en régime quasi-stationnaire avec une précision de l'ordre de 3 %].

III. 2. — *Vérification des lois de la convection naturelle.*

a) Obtention du paramètre a :

Dans les conditions de convection naturelle, les résultats expérimentaux doivent vérifier l'équation (3) qui peut s'écrire :

$$\log Nu = \log a + \frac{1}{4}\log Sc.Gr.$$

L'ordonnée à l'origine de cette droite conduit au coefficient a et la pente à l'exposant de Sc.Gr.

Sans détailler les calculs numériques, nous donnons la provenance des différentes valeurs utilisées avec leurs unités, à 25 °C.

— Grandeurs indépendantes de la concentration dans le domaine considéré.

$S = 3{,}14$ cm² (surface de la membrane),
$F = 96.500$ C eq^{-1}.
$\nu = 8{,}9.10^{-3}$ cm².s^{-1}.
$g = 981$ cm.s^{-2}.
$\alpha = 41{,}4$ cm³ eq^{-1}.
$h = 1{,}8$ cm (hauteur moyenne de la membrane).

— Grandeurs liées à la concentration.

ΔC d'après les courbes 8 et 9 de la référence (1), $\bar{t}^+$ et D d'après Harned et Owen (10).

$\bar{t}^+$ a été déterminé par mesure du potentiel de membrane. Pour la membrane Progil C 892 utilisée, il varie de 1 pour $C = 2.10^{-3}$ M à 0,96 pour C = 0,2 M en NaCl.

La figure 3 montre que les points expérimentaux obtenus pour une gamme de concentrations : 2.10^{-3} M à 0,2 M en NaCl se dispersent autour d'une droite de pente 0,25 qui vérifie la théorie.

L'ordonnée à l'origine conduit à une valeur de $a = 0{,}595$. Pour les électrodes, les valeurs *théoriques* de a citées varient de 0,510 (4) à 0,670 (7). Ces variations proviennent de la nature des approximations faites pour l'intégration des équations différentielles du système. La valeur se trouve donc dans ce domaine.

b) Détermination de I_{cr} par extrapolation : l'équation (6) conduit à :

$$\log I = \log aB + 1{,}25 \log \Delta C.$$

On peut admettre que B est constant si ΔC est suffisamment petit pour que $\bar{t}^+$, t^+ et D ne varient pas trop.

Par conséquent, $\log I = f(\log \Delta C)$ doit être une droite de pente 1,25. Nous donnons deux exemples de ces droites pour C = 0,01 et 0,1 M (fig. 4) dont les pentes sont respectivement 1,21 et 1,23.

L'extrapolation de ces droites à $\Delta C = C$ conduit à une valeur de la densité de courant critique *sans nécessiter des mesures dans la zone correspondante.*

film. Dans ces conditions en application des équations (1) et (4)

$$Nu = \frac{hz(\bar{t}^+ - t^+)I}{\Delta C\, DF} \qquad (5)$$

soit en reportant dans (3)

$$I = aB\,\Delta C^{\frac{5}{4}} \qquad (6)$$

avec

$$B = \frac{1}{\bar{t}^+ - t^+} zFD\left(\frac{\nu}{D}\right)^{\frac{1}{4}}\left(\frac{g\alpha}{\nu^2}\right)^{\frac{1}{4}} h^{-\frac{1}{4}}$$

pour

$\Delta C = C$ c'est-à-dire pour la densité de courant critique :

$$I_{cr} = aBC^{\frac{5}{4}} \qquad (7)$$

III. — Exploitation des résultats expérimentaux :

III.1. — *L'électrodialyseur.*

Le schéma de principe de l'électrodialyseur ainsi que les modes opératoires ont été décrits [1], mais nous précisons ici la géométrie de la cellule utilisée (fig. 2) puisque cette géométrie a une grande influence sur la convection obtenue.

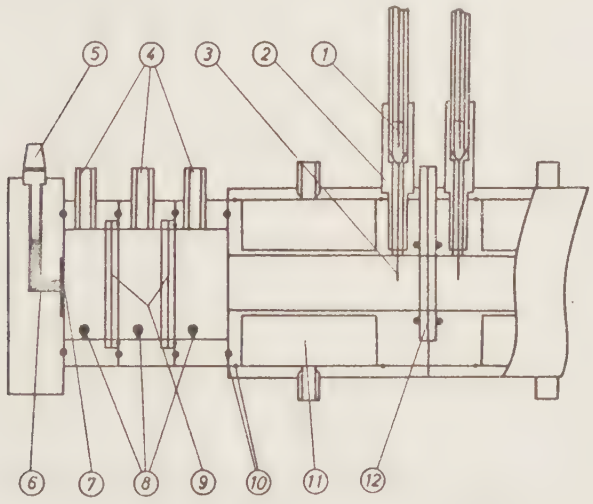


Fig. 2. — Coupe des cellules de mesure utilisées (matière Altuglas).

(1) électrode Ag/AgCl de mesure.
(2) porte-capillaire à position repérée.
(3) capillaire.
(4) évacuation des solutions.
(5) électrode d'injection de courant composée de (6) mercure assurant le contact avec (7) électrode de Pt.
(8) arrivée des solutions.
(9) membranes auxiliaires.
(10) joints toriques d'étanchéité.
(11) circuit de thermostatation.
(12) membrane étudiée.

L'utilisation d'un porte-membrane amovible pourvu d'une ouverture circulaire permet de connaître au mieux la surface de la membrane (ici πcm^2).

Nous avons pris des précautions particulières pour assurer :

— des lignes de champ les plus parallèles possible (cellules centrales longues du diamètre de la membrane),

— une température contrôlée ($t = 25° \pm 1$ °C),

— une perturbation minimale par les pointes de mesure du potentiel (utilisation de capillaires remplis des mêmes solutions que les compartiments dans lesquels plongent, hors du champ, des électrodes Ag/Ag Cl) (cf fig. 2). [Nous avons montré [1], qu'à l'aide de cet appareillage, il était possible d'obtenir les valeurs des concentrations interfaciales en régime quasi-stationnaire avec une précision de l'ordre de 3 %].

III. 2. — *Vérification des lois de la convection naturelle.*

a) Obtention du paramètre a :

Dans les conditions de convection naturelle, les résultats expérimentaux doivent vérifier l'équation (3) qui peut s'écrire :

$$\log Nu = \log a + \frac{1}{4} \log Sc.Gr.$$

L'ordonnée à l'origine de cette droite conduit au coefficient a et la pente à l'exposant de Sc.Gr.

Sans détailler les calculs numériques, nous donnons la provenance des différentes valeurs utilisées avec leurs unités, à 25 °C.

— Grandeurs indépendantes de la concentration dans le domaine considéré.

$S = 3{,}14$ cm² (surface de la membrane),
$F = 96.500$ C eq^{-1}.
$\nu = 8{,}9.10^{-3}$ cm².s^{-1}.
$g = 981$ cm.s^{-2}.
$\alpha = 41{,}4$ cm^3 eq^{-1}.
$h = 1{,}8$ cm (hauteur moyenne de la membrane).

— Grandeurs liées à la concentration.

ΔC d'après les courbes 8 et 9 de la référence [1], $\bar{t}^+$ et D d'après Harned et Owen [10].

$\bar{t}^+$ a été déterminé par mesure du potentiel de membrane. Pour la membrane Progil C 892 utilisée, il varie de 1 pour $C = 2.10^{-3}$ M à 0,96 pour C = 0,2 M en NaCl.

La figure 3 montre que les points expérimentaux obtenus pour une gamme de concentrations : 2.10^{-3} M à 0,2 M en NaCl se dispersent autour d'une droite de pente 0,25 qui vérifie la théorie.

L'ordonnée à l'origine conduit à une valeur de $a = 0{,}595$. Pour les électrodes, les valeurs *théoriques* de a citées varient de 0,510 [4] à 0,670 [7]. Ces variations proviennent de la nature des approximations faites pour l'intégration des équations différentielles du système. La valeur se trouve donc dans ce domaine.

b) Détermination de I_{cr} par extrapolation : l'équation (6) conduit à :

$$\log I = \log aB + 1{,}25 \log \Delta C.$$

On peut admettre que B est constant si ΔC est suffisamment petit pour que $\bar{t}^+$, t^+ et D ne varient pas trop.

Par conséquent, $\log I = f(\log \Delta C)$ doit être une droite de pente 1,25. Nous donnons deux exemples de ces droites pour C = 0,01 et 0,1 M (fig. 4) dont les pentes sont respectivement 1,24 et 1,23.

L'extrapolation de ces droites à $\Delta C = C$ conduit à une valeur de la densité de courant critique *sans nécessiter des mesures dans la zone correspondante.*

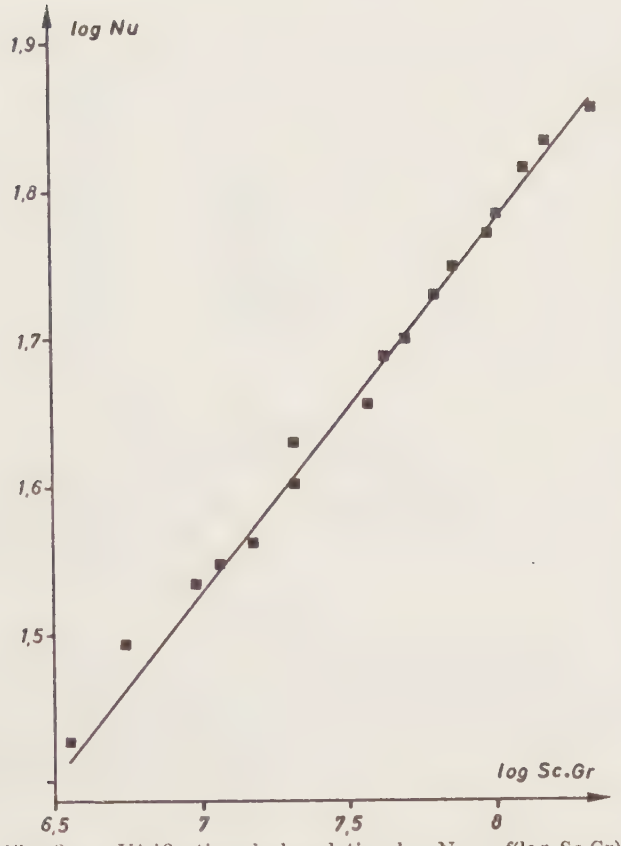


Fig. 3. — Vérification de la relation log Nu = f(log Sc.Gr). Membrane Progil C 892 concentration de 2.10^{-3} à 2.10^{-1} en NaCl.

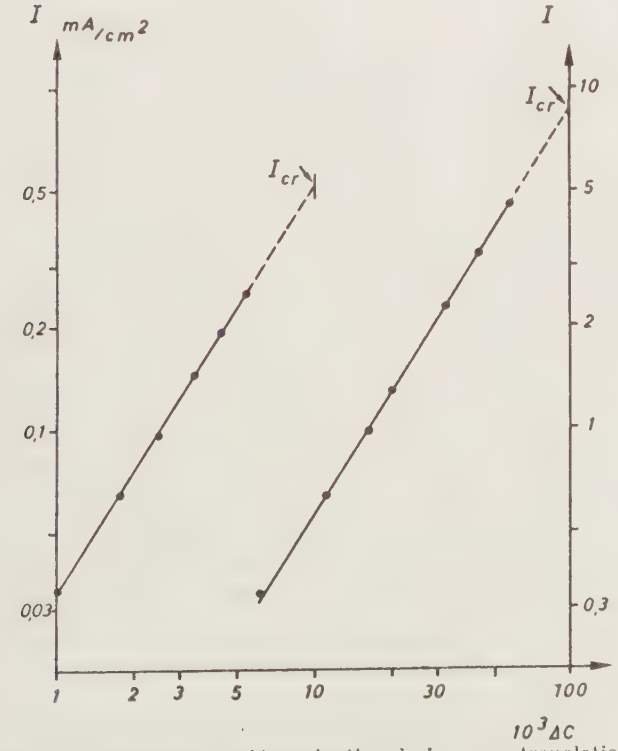


Fig. 4. — Exemples de détermination de I_{cr} par extrapolation des droites $I = f(\Delta C)$ en coordonnées logarithmiques.

La courbe de gauche correspond à l'échelle de gauche et à C = 10^{-2} M en NaCl.

La courbe de droite correspond à l'échelle de droite et à C = 10^{-1} M en NaCl.

Les membranes synthétiques supportent mal les contraintes résultant d'une densité de courant surcritique. Cette méthode conduit donc à des résultats beaucoup plus reproductibles puisqu'elle évite le vieillissement accéléré de la membrane.

Il est en outre possible de garder le même échantillon afin de déterminer I_{cr} pour des concentrations variables de solutions. On peut ainsi s'affranchir plus facilement de l'hétérogénéité des échantillons entre eux, hétérogénéité qui risquerait de gêner une étude semblable.

c) Relation entre I_{cr} et la concentration des solutions. On a d'après (7) :

$$\log I_{cr} = \log aB + 1{,}25 \log C$$

Mais ici, contrairement au cas précédent, B ne peut plus être considéré comme indépendant de la concentration lorsque C varie de 10^{-2} M à 0,2 M. Le tracé des valeurs expérimentales de $\log I_{cr} = f$ (log C) ne peut donc conduire strictement à une droite (fig. 5).

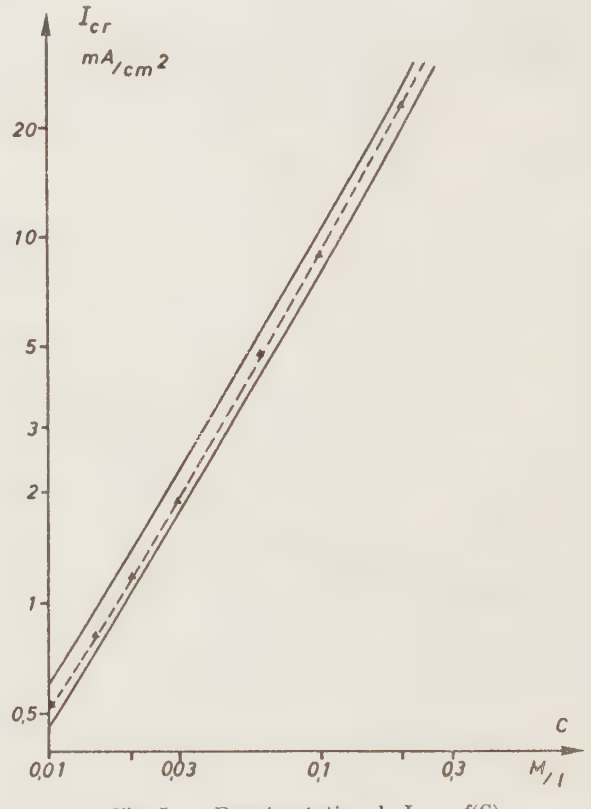


Fig. 5. — Représentation de $I_{cr} = f$(C) en coordonnées logarithmiques (tableau I).

La courbe expérimentale (- - - - - Δ - - - - -) est encadrée par les deux courbes théoriques (————) correspondant respectivement à $a = 0{,}67$ et $a = 0{,}51$.

Nous avons encadré cette courbe expérimentale par les valeurs théoriques correspondant pour les électrodes à $a = 0{,}51$ et $a = 0{,}67$ (voir tableau I et fig. 5).

Les trois courbes ont même allure.

Au niveau des membranes, la convection naturelle contrôle donc les phénomènes de diffusion migration selon des lois hydrodynamiques du même type que pour des électrodes.

TABLEAU I

Comparaison des valeurs de densités de courant critique expérimentales et théoriques.

Concentrations moles/cm³	D cm².s⁻¹	$\bar{t}^+ - t^+$	B	C_4^5	I_{cr} $a = 0,51$	I_{cr} $a = 0,67$	I_{cr} mA/cm² expérimental
20.10^{-5}	$1,475.10^{-5}$	0,573	1 600	238.10^{-7}	19,4	25,5	23,1
10.10^{-5}	$1.485.10^{-5}$	0,590	1 580	100.10^{-7}	7,96	10,4	9,00
6.10^{-5}	$1,500.10^{-5}$	0,598	1 551	$52,9.10^{-7}$	4,17	5,51	4,87
3.10^{-5}	$1,510.10^{-5}$	0,606	1 539	$22,2.10^{-7}$	1,75	2,29	1,98
2.10^{-5}	$1,530.10^{-5}$	0,607	1 555	$13,3.10^{-7}$	1,06	1,38	1,18
$1,5.10^{-5}$	$1,540.10^{-5}$	0,609	1 558	$9,3.10^{-7}$	0,738	0,971	0,81
1.10^{-5}	$1,545.10^{-5}$	0,610	1 556	$5,6.10^{-7}$	0,446	0,586	0,52

III. 3. — *Étude de l'épaisseur des couches de diffusion.*

a) Égalité des épaisseurs moyennes des couches de diffusion de chaque côté de la membrane :

Nous avons trouvé que la polarisation de la membrane suit la loi :

$$I = 0,595\, B\, \Delta C^{\frac{5}{4}}$$

si on impose un courant dans le système, il lui correspond une seule valeur moyenne de ΔC dans la mesure où B est constant, quelle que soit la concentration. Étudions le terme B pour les deux films de diffusion dans le cas par exemple où :

$$C = 10^{-1}\ M$$

z, F, g, a, h, sont des constantes.

Par contre, t^+, $\bar{t}^+$, D, et donc B sont liées aux concentrations locales dans les films. En prenant *le cas le plus défavorable*, c'est-à-dire une forte polarisation (par exemple, $\Delta C = 0,08$, $C_1 = 0,02$, $C_2 = 0,18$ M) le terme B varie de 4 %. δ est inversement proportionnel à ΔC [d'après l'équation (1)]. Les épaisseurs moyennes de couches de diffusion de chaque côté de la membrane sont donc sensiblement égales dans le domaine de polarisation étudiée.

b) Calcul des épaisseurs de couche de diffusion :

La validité de nos hypothèses sur l'égalité des épaisseurs des deux couches de diffusion ainsi que la connaissance de ΔC permet d'accéder par plusieurs *calculs indépendants* à l'épaisseur des couches de diffusion. Néanmoins, il faut remarquer que les lois de la convection naturelle ont été calculées en supposant ΔC indépendant de la hauteur de membrane. Ceci implique que les densités de courant locales et les épaisseurs de couches ne sont pas constantes du fait de la différence d'efficacité de la convection naturelle en haut et en bas de la membrane, [l'interférométrie holographique permet de bien visualiser cet effet ([9])]. *Par conséquent, les mesures proposées donnent une valeur moyenne de l'épaisseur des couches de diffusion en convection naturelle.*

Nous disposons de plusieurs approches théoriques indépendantes pour calculer ces épaisseurs :

— le bilan des flux d'électromigration-diffusion aux interfaces membrane/solution, conduit à l'équation (1) dont il est possible de sortir δ_f

$$\delta_f = \frac{DF\,\Delta C}{I(\bar{t}^+ - t^+)} \qquad (8)$$

— les lois de la convection naturelle (approche hydrodynamique). Des équations (1) et (3)

$$\delta_n = \frac{1}{0,595}\left(\frac{h\nu D}{g\alpha}\right)^{\frac{1}{4}} (\Delta C)^{-\frac{1}{4}} \qquad (9)$$

— la loi de diffusion de relaxation de la membrane polarisée.

Nous avions déjà signalé ([1]) qu'il était possible de calculer δ connaissant l'évolution des concentrations interfaciales en fonction du temps, à la coupure du courant. De l'équation (2), on tire :

$$\delta_r = \frac{2\Delta C}{[C_3 - C_2(0,t)]}\frac{\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \qquad (10)$$

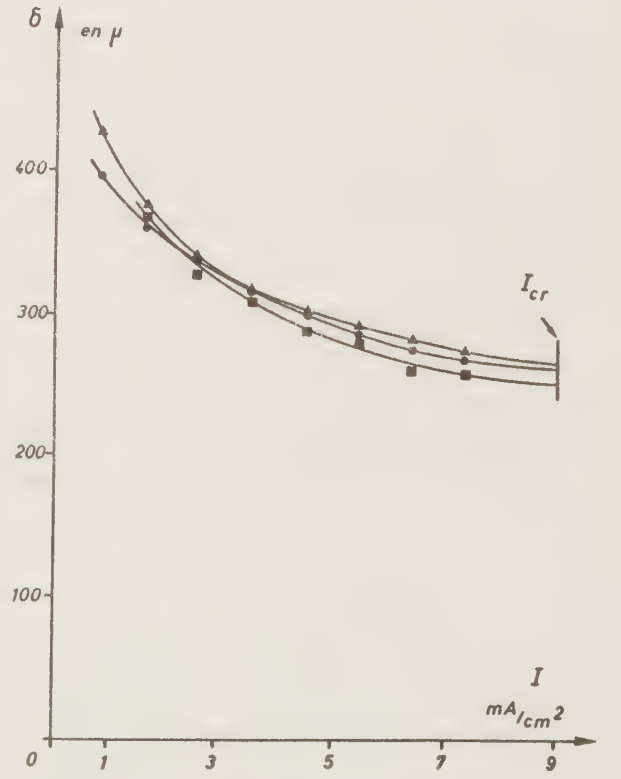


Fig. 6. — Comparaison des épaisseurs moyennes de couche de Nernst calculées par trois méthodes différentes pour $C = 10^{-1}$ M (densités de courant sous critiques).
—▲— courbe correspondant à δ_n (Équation (9)].
—●— courbe correspondant à δ_f [Équation (8)].
—■— courbe correspondant à δ_r [Équation (10)] (voir tableau II).

TABLEAU II

Comparaison des épaisseurs des couches de Nernst calculées par trois méthodes différentes : C = 10^{-1} M NaCl.

I mA/cm²	C_2 mole.cm^{-3}	ΔC mole.cm^{-3}	$C_2(0, t)$	● $\delta_{I\ cm}$	▲ $\delta_{n\ cm}$	■ $\delta_{r\ cm}$
0,80	$1{,}130.10^{-4}$	$0{,}130.10^{-4}$		0,0396	0,0429	
1,59	$1{,}235.10^{-4}$	$0{,}235.10^{-4}$	$0{,}182.10^{-4}$	0,0358	0,0376	0,0370
2,55	$1{,}350.10^{-4}$	$0{,}350.10^{-4}$	$0{,}259.10^{-4}$	0,0334	0,0335	0,0321
3,50	$1{,}456.10^{-4}$	$0{,}456.10^{-4}$	$0{,}332.10^{-4}$	0,0316	0,0318	0,0307
4,46	$1{,}550.10^{-4}$	$0{,}550.10^{-4}$	$0{,}385.10^{-4}$	0,0300	0,0303	0,0278
5,41	$1{,}635.10^{-4}$	$0{,}635.10^{-4}$	$0{,}445.10^{-4}$	0,0285	0,0293	0,0279
6,37	$1{,}716.10^{-4}$	$0{,}716.10^{-4}$	$0{,}485.10^{-4}$	0,0273	0,0284	0,0259
7,32	$1{,}895.10^{-4}$	$0{,}805.10^{-4}$	$0{,}543.10^{-4}$	0,0267	0,0276	0,0256

$C_2(0, t)$ est donné pour t = 4 secondes.

Le tableau II donne les valeurs expérimentales obtenues pour C = 10^{-1} M en NaCl ainsi que les épaisseurs calculées par les trois méthodes.

Malgré la différence de provenance des différentes équations, la dispersion des résultats n'est que de l'ordre de ± 5 % (fig. 6).

On peut remarquer que l'épaisseur de la couche de diffusion n'est pas indépendante de I. Ceci a déjà été signalé pour les électrodes (6) et il est aisé de justifier ce fait car la convection naturelle, juste à l'interface, est d'autant plus efficace que le gradient de concentration, donc de densité, est plus important.

Conclusion.

Cet article justifie l'emploi des différentes hypothèses qui n'avaient été qu'énoncées brièvement, pour éviter d'alourdir l'exposé de notre précédent mémoire (1).

En particulier :

— l'hypothèse de l'égalité des épaisseurs moyennes des couches de diffusion de chaque côté de la membrane est une bonne approximation, tant que la polarisation n'excède pas 80 % de la polarisation critique,

— il est possible d'obtenir une densité de courant critique par une méthode d'extrapolation, ce qui a l'avantage d'éviter le vieillissement de l'échantillon de membrane sous l'effet des densités de courant sur-critique,

— les valeurs des épaisseurs moyennes des couches de Nernst calculées par la relation de la diffusion de relaxation sont en bon accord avec des valeurs calculées par des équations électrochimiques classiques. Cette constatation est d'autant plus intéressante que les calculs s'adressent à des phénomènes physiques différents : régime transitoire de retour à l'équilibre ou régime stationnaire sous l'action de la densité de courant.

D'autre part, la connaissance de l'épaisseur et de la différence de concentrations dans les couches de Nernst définit les gradients de concentration. Le modèle de profil de concentration que nous utilisons (fig. 1) est ainsi décrit pour des densités de courant inférieures aux densités critiques.

Appendice.

C, C_1, C_2 : concentrations molaires en NaCl.
ΔC : valeur moyenne de la différence de concentrations entre l'interface de la membrane et la solution (cf. fig. 1).
$C_1(0, t)$: concentration à l'interface 1 au temps t de la diffusion.
$C_2(0, t)$ concentration à l'interface 2 au temps t de la diffusion.
D : coefficient de diffusion d'un électrolyte (1, 1) en solution.
e : épaisseur de la membrane.
E_0 : potentiel de Nernst.
ΔE : potentiel de membrane.
$E_M(t)$: potentiel mesuré au temps t de l'interruption du courant d'électrodialyse.
F : le Faraday.
g : accélération de la pesanteur.
h : hauteur moyenne de la membrane.
I : densité de courant.
I_{cr} : densité de courant critique.
J : flux ionique total perpendiculairement à la membrane.
R : constante des gaz parfaits.
t : temps.
t^-, t^+ : nombre de transports des cations, respectivement dans la solution et dans la membrane.
T : température absolue.
x : distance normale à la membrane.
z : coefficient $z = 1$ membrane échangeuse de cations. $z = -1$ membrane échangeuse d'anions.
α : coefficient de densité d'une solution d'électrolyte.
δ : épaisseur moyenne de la couche de Nernst.
ν : viscosité cinématique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M Metayer, C. Bourdillon et E. Sélégny. — *Désalination Nether*, A paraître.
(2) B. A. Cooke. — *Electrochim. Acta*, 1961, 4, 179.
(3) Mc. Adams. — *Heat Transmission*, McGraw Hill, 1942.
(4) B. Levich. — *Acta Physicochim.*, 1944, 19, 117.
(5) Goldstein. — *Modern developments in fluid dynamics*, 1938, volume II.
(6) J. N. Agar. — *Discuss. Faraday Soc.*, 1947, 1, 26.
(7) C. W. Tobias et M. Eisenberg. — 1952, 99, C,
(8) K. S. Spiegler. — *Desalination*, 1971, 9, 367.
(9) C. Durou et J. Mahenc. — *C.R. Acad. Sci.*, 1971, 272, 2035.
(10) H. Harned et B. Owen. — *Electrolytic solutions*, RPC, 1958.

ANNEXE 5

TRANSPORT D'EAU
DANS LES MEMBRANES ECHANGEUSES DE CATIONS.
INFLUENCE DES COUCHES DE POLARISATION EN CONVECTION NATURELLE

PUBLIÉ DANS LE "JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE"
6,819,(1974)

A5

N° 126. TRANSPORT D'EAU DANS LES MEMBRANES ÉCHANGEUSES DE CATIONS.

II. — Influence des couches de polarisation en convection naturelle,

par Christian Bourdillon, Maurice Demarty et Éric Selegny.

(Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Faculté des Sciences et des Techniques de Rouen, 76130 Mont-Saint-Aignan.)

(*Manuscrit reçu le* 13.11.73.)

SOMMAIRE

Les concentrations interfaciales d'une membrane échangeuse d'ions polarisée par électrodialyse en convection naturelle verticale sont obtenues par mesure du potentiel de surtension de concentration entre les deux faces de la membrane.

Le choix convenable des conditions expérimentales permet de réaliser des profils tels que les concentrations interfaciales sont identiques (méthode EQUI).

Dans ces conditions, les mesures du flux d'eau conduisent à l'électroosmose pure et le nombre de transport d'eau trouvé est indépendant de la densité de courant.

Au contraire, dans le cas général d'une membrane polarisée en régime sous critique, on observe une dépendance entre le nombre de transport d'eau et la densité de courant. Une analyse théorique du système qui tient compte en particulier de l'hydrodynamique dans les films de diffusion a été développée; elle permet d'interpréter les phénomènes observés ainsi que des résultats de la littérature.

SUMMARY

The interfacial concentrations of an ion-exchange membrane polarized by electrodialysus in vertical natural convection have been measured by a method using the concentration overpotential between the two sides of the membrane.

If suitable experimental conditions are chosen, profiles for which the interfacial concentrations are identical on both sides can be obtained. Under these specific conditions measurement of the water flux gives the so-called pure electroosmosis; therefore the water-transport number is independent of the current density.

However, in the general case of a polarized membrane, below the limiting current density, the water transport number is found to be current-dependent.

A theoretical analysis of the system using both membrane parameters and hydrodynamics in the diffusion layer has been developed; it provides an interpretation of the observed phenomena as well as of previous results described in the literature.

Liste des symboles utilisés.

a : coefficient numérique de l'équation (1).

l : épaisseur de la membrane.

g : accélération de la pesanteur.

h : hauteur moyenne de la membrane.

t_1 : nombre de transport du contre-ion dans la membrane.

t_1° : nombre de transport du même ion en solution.

$t_{0(app)}$: nombre de transport d'eau apparent.

t_{OE} : nombre de transport d'eau obtenu par la méthode EQUI.

t_{OD} : nombre de transport d'eau obtenu par la méthode DICET.

t^*_{OE} : coefficient défini par l'équation (16).

A, B, G : coefficients définis par l'équation (8).

C, $C_{(1)}$, $C_{(II)}$, $C^\circ_{(I)}$, $C^\circ_{(II)}$: concentrations des solutions de NaCl définies sur la figure 1.

ΔC : différence de concentration dans les films de diffusion (fig. 1).

D_S : coefficient de diffusion du sel en solution.

F : Faraday.

I : densité de courant.

I_E, I_D : densités de courant correspondant respectivement aux méthodes EQUI et DICET.

J_i : densité de flux molaire de l'espèce i.

J_S : densité de flux molaire du sel dans la membrane.

J_{diff} : densité de flux de diffusion dans les films.

J_V : flux volumique.

K_D : coefficient de proportionnalité entre ΔC et $I^{4/5}$ obtenu par la méthode DICET.

K_E : constante introduite dans l'équation (2).

L_{ik} : coefficients de couplage.

M_i : masse molaire de l'espèce i.

P : pression hydrostatique.

P_1, P_2 : coefficients de perméabilité mesurés respectivement en présence de courant et sans courant.

R : constante des gaz parfaits.

R_{ik} : coefficients de friction.

T : température absolue.

$\overline{V}_i$: volume molaire partiel de l'espèce i.

ω, ξ, ψ : coefficients définis par les équations (12) (13).

δ : épaisseur de la couche de Nerst.

ε : coefficient de densité d'une solution saline.

φ : potentiel électrique.

η_i : potentiel électrochimique de l'espèce i.

μ_i : potentiel chimique de l'espèce i.

ν : viscosité cinématique.

Φ : coefficient osmotique.

θ : production d'entropie dans la membrane.

0, 1, 2 : indices correspondant respectivement à l'eau, au contre-ion, au co-ion.

Introduction.

Une membrane échangeuse d'ions soumise à un gradient de concentration ou à un champ électrique normal à sa surface s'entoure de couches de polarisation provoquées par la discontinuité des mobilités ioniques aux interfaces membrane/solution.

Trois approches peuvent être adoptées pour étudier les transports transmembranaires dans ce cas.

— Considérer globalement le sandwich film/membrane/film : les paramètres obtenus sont alors apparents. C'est la démarche retenue par de nombreux auteurs.

— Rechercher l'influence des couches de polarisation sur les valeurs mesurées afin d'obtenir des paramètres plus spécifiques du milieu membranaire. Ceci a été fait en particulier pour les études de diffusion d'électrolytes ([1, 2, 25, 26]). Par contre, pour les mesures de transport d'eau, seuls Bary et Hope ([3]) ont effectué ces corrections dans le cas d'une membrane naturelle végétale et récemment Kobatake ([31]) avec la membrane PS 1.

— Modifier les caractéristiques des films de diffusion de telle sorte que la mesure expérimentale s'affranchisse de la polarisation. En général, on provoque une forte agitation afin de diminuer au maximum les épaisseurs des couches de diffusion ([4]). Ici nous avons cherché à nous affranchir de ces couches de polarisation, non pas en les éliminant, mais en leur imposant des profils particuliers.

Nous présentons, dans le cas du transport d'eau, une comparaison entre les résultats obtenus pour différents types de profils de concentration imposés.

I. — Position du problème.

Dans le cas d'un système isobare et isotherme les différents flux d'eau osmotique et électro-osmotique sont commandés par les paramètres suivants :

— la densité de courant qui contrôle l'électro-osmose;

— les concentrations *interfaciales* qui contrôlent l'osmose;

— les caractéristiques propres à la membrane dont dépendent les potentiels électrochimiques et la mobilité des différentes espèces.

Les concentrations interfaciales sont caractéristiques des modifications apportées par la polarisation et par conséquent rendent compte des trois modes de transport dans les films de diffusion à l'extérieur de la membrane : électromigration, diffusion, convection.

C'est par le choix de profils de concentration particuliers où les concentrations interfaciales sont connues que l'on pourra mettre en évidence les contributions relatives de l'osmose et de l'électro-osmose dans le transport d'eau mesuré.

Nous supposerons que les profils représentés figure 1 peuvent être réellement obtenus. Une discussion sur les restrictions à faire quant à leur réalisation expérimentale apparaîtra plus loin.

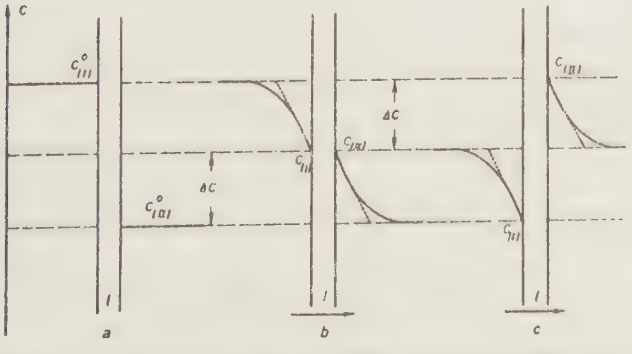


Fig. 1. — Allure des 3 cas de profils de concentration réels (———) et idéalisés (-·-·-) pour une membrane échangeuse de cations.

Profil *a* : sans courant.

Profil *b* et *c* : sens du courant selon les flèches.

l : épaisseur de la membrane.

Δc : différence de concentration dans les films de diffusion.

1) *Profil* (*a*).

Une membrane échangeuse de cations sépare deux solutions de NaCl de concentrations $C^{\circ}_{(I)}$ et $C^{\circ}_{(II)}$ choisies de telle sorte que leur moyenne arithmétique soit C (concentration de référence 10^{-1} M ici). Aucun courant électrique ne traverse la membrane et si une convection suffisamment efficace est entretenue aux interfaces, la polarisation de concentration peut être négligée.

La mesure du transport d'eau dans ces conditions conduit à une mesure du flux osmotique.

2) *Profil* (*b*).

La membrane sépare deux solutions des concentrations précédentes $C^{\circ}_{(I)}$ et $C^{\circ}_{(II)}$.

Une densité de courant I est appliquée de telle sorte que la polarisation provoquée conduise, en régime établi, aux mêmes concentrations interfaciales de part et d'autre de la membrane.

L'intérêt de ce profil est qu'il n'existe pas de gradient de concentration dans la membrane et que les forces osmotiques s'équilibrent.

Il est donc possible dans ces conditions d'atteindre le flux purement électroosmotique.

3) *Profil* (*c*).

Ce profil peut être considéré en première approximation comme une combinaison des deux précédentes.

En effet les concentrations interfaciales $C_{(I)}$ et $C_{(II)}$ sont les mêmes que pour le profil (*a*) et la différence de concentration dans les films (ΔC) est la même que dans le profil (*b*) (ce qui ne veut pas forcément dire que la densité de courant est la même).

Dans ce cas, le transport d'eau mesuré est une combinaison des flux osmotique et électroosmotique.

Une discussion fructueuse pourra ainsi être faite sur les modifications apportées par la polarisation sur le nombre de transport d'eau apparent.

Nous présentons successivement les méthodes d'imposition des profils de concentration et de mesure du transport d'eau avant de discuter les résultats obtenus.

II. — Mesure et contrôle des concentrations interfaciales.

Les différents profils de polarisation souhaités, présentés figure 1, sont tributaires du type de convection se développant aux interfaces de la membrane.

Le cas du profil (*a*) est aisé à résoudre : une simple agitation par barreaux magnétiques suffit à rendre négligeables les films résultant de la diffusion d'électrolytes dans la membrane.

Pour les deux autres profils, en présence d'un champ électrique il est bien connu que, quel que soit le type de convection imposé à une paroi verticale, les épaisseurs de couches de diffusion (ou encore les gradients de concentrations aux interfaces) ne sont pas constantes en tous les points de l'interface ([5]).

Une étude antérieure en convection naturelle ([6]) a montré que dans les conditions expérimentales proposées, l'utilisation et la détermination de grandeurs *moyennes* (épaisseurs de couches de Nernst et concentrations interfaciales) permet de décrire la polarisation avec une précision suffisante et avec un recoupement correct entre différentes méthodes indépendantes.

D'autre part, il est important pour la réalisation des profils (*b*) et (*c*) d'obtenir des épaisseurs de couche de diffusion identiques de chaque côté de la membrane. Nous avons également montré ([6]) que la convection naturelle permet d'obtenir des épaisseurs moyennes de couche de diffusion pratiquement égales.

Ainsi même si localement (en haut ou en bas de la membrane) les profils de concentrations ne sont pas exactement ceux souhaités, on peut espérer que, grâce à des phénomènes de compensation, la membrane réagit comme si l'ensemble de tous ces points subissait le même profil de concentration. Cette hypothèse est évidemment une limitation de la méthode et nous en discuterons dans la partie IV.

La mesure et l'obtention des profils (*b*) et (*c*) ont été décrits antérieurement ([7]) sous les noms respectifs de méthode EQUI (Equal concentrations imposed at the Interfaces) et DICET (Determination of Interfacial Concentration by Extrapolation in fonction of Time).

Nous rappelons rapidement le principe de ces méthodes. Les mesures sont basées sur la détermination du potentiel de surtension de concentration au temps zéro de l'interruption du courant d'électrodialyse ([8]).

Ce potentiel est atteint par l'étude de la diffusion de relaxation des profils de concentration dont la loi suit une fonction de la racine carrée du temps ([7]).

La connaissance préalable des propriétés électrochimiques de la membrane et des solutions permet de calculer les profils de concentration.

Dans le cas du profil (*c*), les concentrations sont égales avant le passage du courant et une polarisation Δc correspond à chaque densité de courant. La mesure du potentiel de surtension permet de relier directement I et Δc.

Dans le cas du profil (*b*), les concentrations des solutions sont choisies de telle sorte que l'équiconcentration se produise pour C. Mais la densité de courant correspondante (I_E) ne peut être trouvée à priori. L'expérience permet de tracer le potentiel de surtension en fonction de la densité de courant. Le calcul du potentiel de surtension théorique d'équiconcentration conduit par interpolation à la densité de courant d'équiconcentration.

Ceci doit être répété pour chaque couple de concentration $C^o_{(I)}$ et $C^o_{(I)}$ de telle sorte que I_E puisse être tracé en fonction du Δc imposé. Il est ainsi possible de faire varier le flux d'électromigration pour des caractéristiques constantes aux interfaces de la membrane.

Ces deux méthodes permettent donc chacune par des moyens différents de relier expérimentalement I et Δc.

Remarquons déjà qu'une différence entre les résultats obtenus selon les deux profils sera l'indice d'une membrane très perméable pour laquelle l'osmose et la rétrodiffusion ne pourront être négligées. Il est d'ailleurs possible d'exprimer cette différence par le calcul en effectuant le bilan des flux et en utilisant les lois de la convection naturelle.

La loi générale du transfert de masse en convection naturelle verticale au niveau d'une interface polarisable est donnée par la formule adimensionnelle ([9]). (Il s'agit ici des valeurs moyennes de Nu et Gr.)

$$\mathrm{Nu} = a(\mathrm{Gr}.\mathrm{Sc})^{1/4} \qquad (1)$$

où Nu : nombre de Nusselt $= \dfrac{J_{diff}\, h}{\Delta C\, D}$;

Gr : nombre de Grashof $= \dfrac{h^3 g \alpha D}{\nu^2}$;

Sc : nombre de Schmidt $= \dfrac{\nu}{D}$.

(Voir la signification des symboles en appendice);
$a =$ coefficient numérique déterminé expérimentalement (pour notre système $a = 0{,}595$) ([6]).

L'expression du nombre de Nusselt varie selon que l'on étudie le profil (*b*) ou (*c*).

1° *Profil* (*b*).

En négligeant les modifications de concentrations des solutions dues à l'électroosmose, il est aisé de montrer à partir du bilan des flux aux interfaces de la membrane que

$$\mathrm{Nu} = \frac{h(t_1 - t_1^o)\mathrm{I}}{\Delta C\, DF}$$

en reportant dans (1)

$$\mathrm{I_E} = \mathrm{K_E}\,(\Delta c)^{5/4} \qquad (2)$$

avec

$$\mathrm{K_E} = \frac{aF\,D}{t_1 - t_1^o}\left(\frac{\nu}{D}\right)^{\frac{1}{4}}\left(\frac{g\alpha}{\nu^2}\right)^{\frac{1}{4}} h^{-\frac{1}{4}}$$

2° *Profil* (*c*).

Dans ce cas les concentrations interfaciales n'étant pas égales, des flux osmotiques et de rétrodiffusion apparaissent dans le bilan.

Comme Hellferich ([10]), nous utiliserons un coefficient global de perméabilité (P_1) dont la portée théorique est limitée, mais qui permet de prendre les concentrations extérieures comme référence :

$$J_S = P_1 \frac{2\,\Delta C}{l}$$

En négligeant comme précédemment les modifications de concentration dues à l'électroosmose, l'expression du nombre de Nusselt devient :

$$\mathrm{Nu} = \frac{h_1(t_1 - t_1^o)l}{\Delta C\, DF} - \frac{2\,P_1 h}{lD}$$

en reportant dans (1)

$$\mathrm{I_D} = \mathrm{K_E}\,(\Delta c)^{5/4} + \frac{2\,P_1 F\,\Delta c}{l(t_1 - t_1^o)} \qquad (3)$$

Si expérimentalement une différence significative apparaît entre les intensités nécessaires dans les deux cas de profils pour obtenir une même polarisation Δc le terme P_1 pourra être calculé :

$$P_1 = \frac{(\mathrm{I_D} - \mathrm{I_E})l(t_1 - t_1^o)}{2\,F\,\Delta C} \qquad (4)$$

Le tracé des courbes $I = f(\Delta c)$ selon les deux méthodes permet d'avoir une nouvelle approche de la perméabilité d'une membrane échangeuse d'ions. D'autre part, les conditions expérimentales optimales sont ainsi connues pour réaliser les mesures de transport d'eau proprement dites.

III. — Transport d'eau.

En accord avec Katchalsky et Curran [20], on peut exprimer pour un système isotherme la production d'entropie à l'intérieur de la membrane par la relation

$$0 = \sum_{i=0}^{i=2} J_i \Delta\eta_i \qquad (5)$$

$i = 0$, 1 et 2 respectivement pour l'eau, le cation et l'anion.

$\Delta\eta_i$ est la difiérence de potentiel électrochimique entre les deux faces externes de la membrane (continuité du potentiel électrochimique à l'interface membrane/solution).

$$\eta_i = \mu_i + z_i F\varphi + \overline{V}_i P$$

Dans un domaine pas trop éloigné de l'équilibre (5) peut s'écrire sous forme linéaire

$$\Delta\eta_k = \sum_{i=0}^{2} R_{ki} J_i \qquad (6)$$

$$J_i = \sum_{k=0}^{2} L_{ik} \Delta\eta_k \qquad (7)$$

Les coefficients L_{ik} et R_{ik} doivent vérifier la relation de réciprocité d'Onsager [21].

En écrivant (7) pour le flux d'eau et en remplaçant $\Delta\eta_1$ et $\Delta\eta_2$ par leurs expressions en fonction des flux (6) on obtient après réarrangement [11].

$$J_0 = -A\,\Delta\mu_0 + BJ_1 + GJ_2 \qquad (8)$$

A, B, G sont des combinaisons linéaires des L_{ik} et R_{ik} qui ne dépendent donc que des concentrations et de la température. De plus, on peut exprimer la différence de potentiel chimique de l'eau en fonction des différences de concentrations interfaciales, en supposant que le coefficient osmotique varie peu dans le domaine des concentrations étudiées [22].

$$\Delta\mu_0 = -\frac{2\,RMTM_0\Phi}{1\,000}(C_{(II)} - C_{(I)}) \qquad (9)$$

a) Osmose, profil (a).

Dans le cas du profil (*a*) la différence de potentiel chimique de l'eau entre les deux compartiments produit un flux osmotique dirigé vers la solution concentrée. Pour les membranes non chargées le flux est proportionnel à la différence de pression osmotique. Par contre, avec les membranes échangeuses d'ions des anomalies sont souvent observées [11, 12, 13]. Le flux est ou supérieur (osmose anormale positive), ou inférieur (osmose anormale négative) au flux théorique.

Différentes théories ont été développées pour rendre compte de ces phénomènes [14, 15, 16, 17].

Nous suivrons le développement adopté par Tasaka [11], cet auteur part de l'équation (8) et exprime le flux de sel par l'équation (10). Notons que dans le cas de l'osmose $J_1 = J_2 = J_s$.

$$J_S = P_2 \frac{(C°_{(II)} - C°_{(I)})}{l} \qquad (10)$$

Notons que le coefficient de perméabilité P_2 dépend fortement des concentrations utilisées [11].

Le flux volumique est défini par l'équation

$$J_V = J_0\overline{V}_0 + J_1\overline{V}_1 + J_2\overline{V}_2 \qquad (11)$$

En combinant les équations (8), (9), (10), (11), on est conduit à l'expression du flux osmotique :

$$J_V = \omega(C°_{(II)} - C°_{(I)}) + \xi P_2(C°_{(II)} - C°_{(I)}) \qquad (12)$$

où

$$\omega = \frac{2\,AV_0RTM_0\Phi}{10^3}$$

$$\xi = \frac{\overline{V}_0(B + G)}{l} + \frac{\overline{V}_S}{l}$$

Dans l'équation (12) le premier terme du membre de droite représente la contribution purement osmotique alors que le deuxième terme concerne la contribution due à l'électro-osmose.

b) Électroosmose, profil (b).

Lorsque le profil (*b*) est réalisé, il n'existe pas à l'intérieur de la membrane, supposée isotrope, de gradient de concentration, ce qui impose que le flux osmotique est nul ainsi que la rétrodiffusion de sel. Le champ électrique appliqué, par contre, produit un flux électroosmotique. Ce flux trouve son origine dans l'impossibilité qu'ont les charges portées par la membrane de migrer dans le champ électrique.

Ce mouvement d'eau a lieu dans le sens de migration des ions compensateurs, il assure ainsi un mouvement relatif des charges fixées par rapport au barycentre du système.

Les mesures de flux électroosmotique effectuées par de nombreux auteurs tendent à se rapprocher de ce cas.

En effet l'influence des films de polarisation est minimisée par une agitation des solutions baignant la membrane; néanmoins il faut noter qu'il est impossible de supprimer totalement ceux-ci et que les mesures sont donc toujours entachées de cette erreur systématique.

Nous caractériserons la membrane par son nombre de transport d'eau apparent défini par l'équation suivante :

$$t_{0(app)} = \frac{J_V F}{\overline{V}_0 I}$$

(cette définition diffère un peu de celle généralement utilisée car ici la contribution du sel est comprise dans J_V).

D'après les équations (8), (11) et (2) il est possible d'exprimer le flux d'eau en fonction de la densité de courant ou de ΔC.

$$J_V = \psi I = \psi K_E \Delta C^{5/4} \qquad (13)$$

$$F\psi = \{l_1[(B + G)\overline{V}_0 + \overline{V}_S] - G\overline{V}_0 - \overline{V}_2\}$$

et le nombre de transport d'eau

$$t_{OE} = \frac{\psi F}{\bar{V}_0} \qquad (14)$$

Nous avons pris $\Delta\mu_0 = 0$ puisqu'il n'y a pas de gradient de concentration entre les faces de la membrane. L'équation (13) montre que le flux d'eau doit être proportionnel à la densité de courant utilisée, ce qui est généralement observé ou mieux, que le nombre de transport d'eau est constant quel que soit I (inférieur à la densité du courant critique). Les paramètres B et G qui ne dépendent que des concentrations restent constants dans les différentes expériences.

La plupart des résultats de la littérature montrent une indépendance entre le nombre de transport d'eau et la densité de courant. Cependant dans quelques cas ([18, 19, 4]), t_0 augmente très fortement aux faibles densités de courant et tend vers une limite aux courants élevés. Différents mécanismes ont été avancés pour expliquer ce phénomène. Des développements plus détaillés peuvent être trouvés dans l'ouvrage de Lakshminarayanaiah ([4]).

c) Électroosmose, profil (c).

Il ne semble pas que des mesures du flux d'eau aient été faites avec un tel système. En effet dans ce cas le flux mesuré sous l'action du champ électrique est complexe, il résulte d'une combinaison d'un flux électroosmotique et d'un flux osmotique créé par la différence de concentration aux interfaces.

La combinaison des équations (8), (9) et (11) permet d'exprimer J_V dans le cas général :

$$J_V = \omega(C_{(II)} - C_{(I)}) + \psi I \qquad (15)$$

et puis le nombre de transport d'eau

$$t_{OD} = t^*_{OE} + \frac{2\omega F}{\bar{V}_0}\frac{\Delta C}{I} \qquad (16)$$

L'équation (16) indique que le nombre de transport d'eau résulte de l'addition de deux contributions, une purement électroosmotique (t^*_{OE}) et une d'origine osmotique.

Dans le cas général, on doit s'attendre à ce que le nombre de transport d'eau dépende de la densité de courant.

Notons que t^*_{OE} s'écrit sous une forme analogue à t_{OE} et lui est égal lorsque $\Delta C \to 0$ et $I \to 0$. Contrairement au cas (*b*), il n'y a pas lieu de penser qu'ici ψ est constant lorsque I varie puisque les gradients dans la membrane se modifient en fonction de la polarisation.

IV. — Résultats expérimentaux.

Nous présenterons des résultats concernant deux membranes échangeuses de cations homogènes, non commerciales, de propriétés générales reportées dans le tableau I.

Ces deux membranes ont été choisies pour la différence importante qui existe entre leur teneur en eau alors que leurs nombres de transport sont sensiblement identiques.

1) *Mesure et contrôle des profils de concentration.*

Le tableau II et la figure 2 montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre les résultats

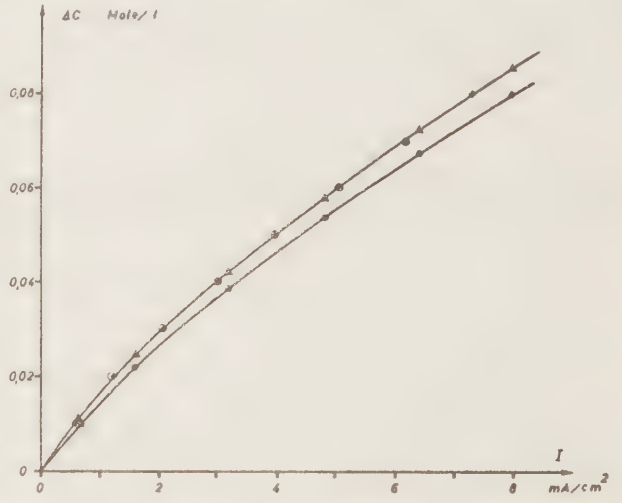


Fig. 2. — Évolution des différences de concentration dans les couches de diffusion en fonction de la densité de courant.

- ◉ Membrane B, méthode DICET.
- ○ Membrane B, méthode EQUI.
- ▲ Membrane A, méthode DICET.
- \+ Membrane A, méthode EQUI.

TABLEAU I

Propriétés générales des membranes étudiées.

	Membrane A (Progil C 892)	Membrane B fournie par E. Korngold (Neguev Institute Israel)
Nature	polystyrène sulfoné sur support PTFE	polyéthylène sulfoné en phase vapeur
Capacité	1,0 meq/g/s	1,37 meq/g/s
Taux de gonflement (NaCl 0,1 M)	15 %	65 %
t_3 (NaCl 0,1 M)	0,98	0,97
Épaisseur (NaCl 0,1 M)	0,060 mm	0,260 mm
P_2 coefficient de perméabilité $\Delta C = 0,05$	$3,7.10^{-8}$ cm².s^{-1}	$3,8.10^{-7}$ cm².s^{-1}

TABLEAU II

Résultats obtenus par la méthode EQUI *pour les membranes* A *et* B.
Concentration de référence C = 0,1 M NaCl.

ΔC moles/l	Membrane A I_E mA/cm²	Membrane B I_E mA/cm²	Écart %
0,01	0,56	0,57	— 2
0,02	1,24	1,21	+ 3
0,03	2,07	2,04	+ 2
0,04	3,00	3,00	0
0,05	3,95	3,95	0
0,06	5,0	5,1	— 2
0,07	6,15	6,2	— 1

obtenus pour les deux membranes dans le cas de méthode EQUI (écart maximum 3 %). Ceci confirme bien le fait que dans ce cas l'osmose et la rétrodiffusion n'interviennent pas, et donc que seules les propriétés d'électrotransport contrôlent ici la polarisation.

Par contre (tableau III, fig. 2) la méthode DICET met en évidence une différence de comportement entre les deux membranes :

— pour la membrane A qui gonfle peu et présente un très faible coefficient de perméabilité, la courbe de polarisation est confondue avec celle de la méthode EQUI (influence négligeable de la rétrodiffusion et de l'osmose);

— pour la membrane B, la courbe de polarisation s'écarte des précédentes et ceci est en accord avec un fort taux de gonflement et un coefficient de perméabilité correspondant plus élevé.

TABLEAU III

Résultats de polarisation obtenus par la méthode DICET *pour les membranes* A *et* B.
Concentration C = 0,1 M NaCl.

I mA/cm²	ΔC membrane A	ΔC membrane B
0,637	0,0107	0,0095
1,59	0,0246	0,0220
3,18	0,0420	0,0385
4,78	0,0580	0,0535
6,37	0,0720	0,0666
7,95	0,0833	0,0800

Il est d'ailleurs possible, en utilisant (4), de calculer un coefficient de perméabilité pour la membrane B (l'erreur ne peut malheureusement pas être inférieure à 10 %, le calcul étant effectué sur la différence $I_E - I_D$).

Il a été trouvé pour ΔC = 0,05

$$P_1 = 6{,}8.10^{-7}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1} \pm 0{,}1.10^{-7}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$$

Il est intéressant de comparer P_1 à la valeur P_2 obtenue au même ΔC selon une méthode plus classique consistant à mesurer la variation de concentration dans le compartiment le plus dilué en laissant le système évoluer sous l'influence de sa propre différence de potentiel électrochimique (profil *a*).

Dans ce cas pour Δc = 0,05

$$P_2 = 3{,}8.10^{-7}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1} \pm 0{,}1.10^{-7}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$$

P_2 et P_1 sont du même ordre de grandeur, mais P_1 qui est obtenu en présence d'un champ électrique est plus important. Il serait illusoire de discuter avec précision les causes de l'écart entre ces deux coefficients dans le cadre de ces expériences. Néanmoins, deux explications qualitatives peuvent être données pour rendre compte de $P_1 > P_2$.

— Le flux électroosmotique qui intervient de façon prépondérante pour P_1 augmente la rétrodiffusion apparente par tendance à la dilution de l'interface concentrée (profil *c*);

— les gradients de concentration dans la membrane en présence de courant sont plus importants [24] dans le cas de P_1, ce qui peut provoquer une augmentation apparente de P_1. Bien que ces interprétations semblent convenables, l'écart observé entre P_1 et P_2 justifiera une étude ultérieure plus détaillée de ce problème.

Ces premiers résultats montrent que la membrane B est particulièrement sensible à l'influence de la polarisation de concentration se développant à ses interfaces. C'est donc sur cette membrane que nous étudions plus particulièrement le transport d'eau.

2) *Mesure du transport d'eau.*

Sur le tableau IV et la figure 3, nous avons comparé les flux d'eau obtenus pour les différents profils

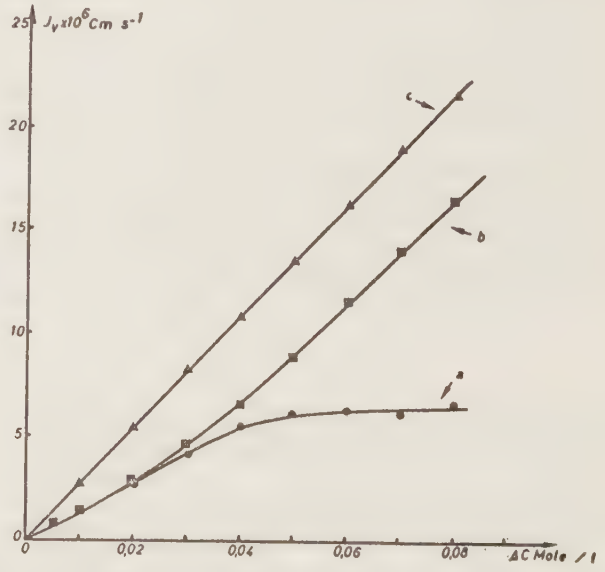


Fig. 3. — Évolution du flux d'eau en fonction de la différence de concentration dans les couches de diffusion.
● Flux osmotique (*a*).
■ Flux électroosmotique, méthode EQUI (*b*).
▲ Flux électroosmotique, méthode DICET (*c*).

en fonction de ΔC, que cet écart de concentration soit obtenu par imposition de deux concentrations différentes, ou qu'il résulte de l'action du champ électrique. Nous analyserons successivement chacune des courbes.

TABLEAU IV

ΔC	Méthode EQUI				Méthode DICET				Osmose
	I_E mA cm^{-2}	J_V cm^{-1} × 10)	$K_E \times 10^3$	t_{OE}	I_D mA cm^{-2}	J_V cm^{-1} × 10^6	$K_D \times 10^3$	t_{OD}	J_V cm^{-1} × 10^6
0,01	0,57	1,11	3,94	11	0,605	2,60	3,75	23,1	1,43
0,02	1,21	2,47	4,31	11	1,4	5,47	3,84	20,9	2,6
0,03	2,04	4,56	4,26	11,8	2,3	8,2	3,87	18,9	4,17
0,04	3,00	6,64	4,17	11,9	3,35	10,9	3,92	17,5	5,33
0,05	3,95	8,85	4,18	11,8	4,45	13,7	3,80	16,5	5,98
0,06	5,1	11,6	4,09	12,2	5,6	16,4	3,80	15,7	6,24
0,07	6,2	14,1	4,08	12,15	6,74	19,1	3,82	15,2	6,12
0,08	7,3	16,5	4,1	12,1	7,95	21,7	3,83	14,6	6,7

a) *Cas du profil* (*a*).

Comme le montre la courbe (*a*), figure 3, le flux d'eau n'est pas proportionnel à ΔC et présente une osmose anormale négative. Ce phénomène est fréquemment observé avec des membranes échangeuses d'ions [11, 14].

Ce comportement peut s'expliquer par de fortes dépendances entre le flux de sel et le flux d'eau.

L'équation (12) montre à l'évidence que le flux volumique est composé d'une contribution proportionnelle à la différence de concentration imposée et d'un flux dépendant de la perméabilité au sel du système pour un couple de concentration donné. Comme les coefficients ω et ξ des équations (12) et (13) peuvent être considérés en première approximation comme dépendant peu des concentrations, on est amené à conclure à une diminution importante de P_2 pour les forts gradients de concentration. Ceci est généralement observé pour des membranes assez fortement chargées [11].

Cette chute de P_2 est attribuée à la différence de potentiel créée par les concentrations de part et d'autre de la membrane.

b) *Cas du profil* (*b*).

La courbe (*b*) de la figure 3 représente la variation du flux d'eau en fonction de ΔC. Dans ce cas, J_V, en accord avec (13) est sensiblement proportionnel à $\Delta c^{5/4}$.

Le tracé du nombre de transport d'eau (fig. 4, *b*) en fonction de la densité de courant montre qu'aux erreurs expérimentales près $t_{0(app)}$ est bien constant [comme le prévoit (14)] dans le domaine étudié et est égal à 12.

Il semble donc que nous ayons bien obtenu l'équiconcentration souhaitée.

A titre de comparaison, nous avons fait la mesure des flux électroosmotiques avec des concentrations identiques de part et d'autre de la membrane, mais *en agitant fortement* les solutions, comme il est fait habituellement. Dans ce cas nous avons également trouvé un nombre de transport d'eau indépendant de la densité de courant, mais égal à 19. Cet écart peut s'expliquer par le fait que la polarisation de concentration ne peut jamais être négligée et que l'on a toujours un profil du type (*c*).

D'après l'équation (16)

$$t_{OD} = t^*_{OE} + \frac{2\omega F}{\overline{V}_0}\frac{\Delta C}{I}$$

Si l'agitation provoque une convection purement laminaire le rapport Ac/I est indépendant de I jusqu'à une polarisation moyenne (50 %). t^*_{OE} et ω peuvent être considérés comme constants et de plus $t^*_{OE} \simeq t_{OE}$. Le passage de 12 à 19 des nombres de transport d'eau serait donc dû au deuxième terme de l'équation (16). D'où l'importance du rapport ΔC/I et de la relation entre ΔC et I. En accord avec des calculs d'hydrodynamique, plus la convection est importante, plus le rapport ΔC/I est petit, cependant l'expérience ne peut permettre de rendre ce paramètre totalement négligeable. Par exemple, nous avons observé que pour une vitesse linéaire d'écoulement de la solution le long de la membrane, de 20 cm.s^{-1}, on obtenait seulement une dépolarisation de 75 % pour I = 8 mA/cm^2.

La mesure du flux d'eau dans le cas de profil de la méthode EQUI apparaît donc comme un moyen de s'affranchir des erreurs systématiques introduites par les films de diffusion et conduit donc au nombre de transport d'eau purement électroosmotique.

c) *Cas du profil* (*c*).

Dans ce cas complexe le nombre de transport d'eau dépend fortement de la densité de courant (courbe C, fig. 4).

La discussion des résultats dans le cas du profil (*b*) a montré que le transport d'eau est fortement affecté par le rapport ΔC/I.

On peut expérimentalement et avec une bonne approximation (tableau IV) trouver une relation du type :

$$\Delta C \simeq K_D I^{4/5} \qquad (17)$$

[La différence entre K_D et K_E qui apparaît sur le tableau IV provient du deuxième terme de l'équation (3)].

En combinant (16) et (17) on obtient

$$t_{OD} \simeq t^*_{OE} + \frac{2\omega F}{\overline{V}_0}\frac{K_D}{I^{1/5}} \qquad (19)$$

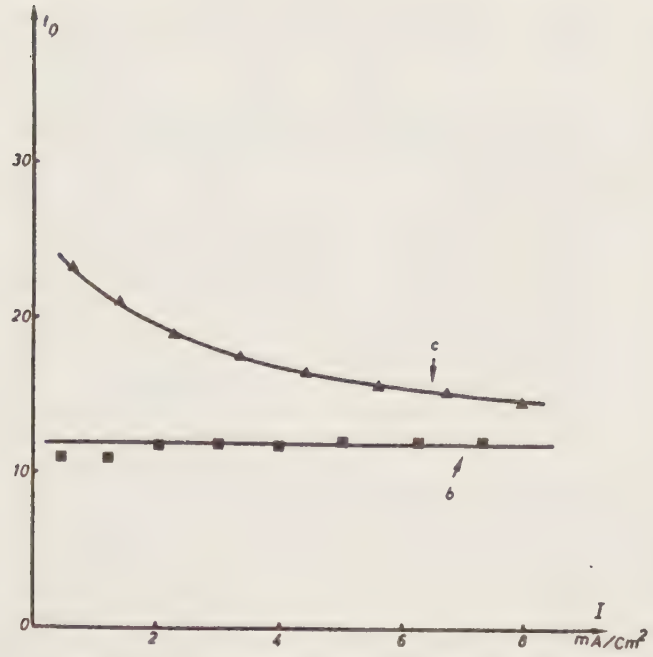


Fig. 4. — Évolution du nombre de transport d'eau en fonction de la densité de courant imposée.
■ Méthode EQUI.
▲ Méthode DICET.

Le tracé du nombre de transport en fonction de $I^{-1/5}$ (fig. 5), conduit à une droite comme le prévoit cette équation.

D'autres auteurs ont observé une dépendance entre le nombre de transport d'eau et la densité de courant ([4, 19]). Une agitation insuffisante aux interfaces de la membrane pourrait expliquer cette dépendance.

Ceci est particulièrement vrai pour George et Courant ([19]) qui indiquent que dans leurs expériences une seule interface de la membrane est soumise à l'agitation.

Lakshiminarayanaiah et coll. ([4]), désirant également s'affranchir de la polarisation, ont utilisé une technique impulsionnelle.

Malheureusement la méthode qu'ils proposent ne résiste pas à une analyse chronopotentiométrique de la formation des couches de polarisation.

Le temps d'établissement d'une polarisation ΔC à l'interface de la membrane est donné par l'expression

$$t = \frac{F^2 \pi D}{4(t_1 - t_1^0)^2} \left(\frac{\Delta C}{I}\right)^2$$

Le terme $\Delta C/I$ varie en fonction de la convection se développant aux interfaces. Il est aisé de voir que la couche de diffusion atteint un régime quasi stationnaire d'autant plus vite que l'agitation est plus importante.

Si on effectue le calcul, par exemple, dans les conditions de convection naturelle suivantes :

$$NaCl = 10^{-2}\ M$$
$$\Delta C = 5.10^{-3}\ M$$
$$I = 0{,}33\ mA/cm^2$$

t trouvé est 67 s

Mais si $\Delta C/I$ est diminué d'un facteur 10 sous l'effet d'une convection forcée le temps devient 0,67 s.

Comme dans les expériences de Lakshminarayanaiah le temps de passage du courant est 30 s et que la convection imposée semble se situer dans une zone transitoire entre la convection naturelle et forcée (les auteurs n'indiquent malheureusement pas l'ordre de grandeur de leur couche hydrodynamique) les couches de polarisation ont le temps de se former dès le début de l'expérience.

Nous pensons donc que la variation du nombre de transport d'eau observée par ces auteurs est due à l'effet de la polarisation aux interfaces de la membrane, polarisation qui par les modifications des concentrations interfaciales fait intervenir osmose et rétrodiffusion.

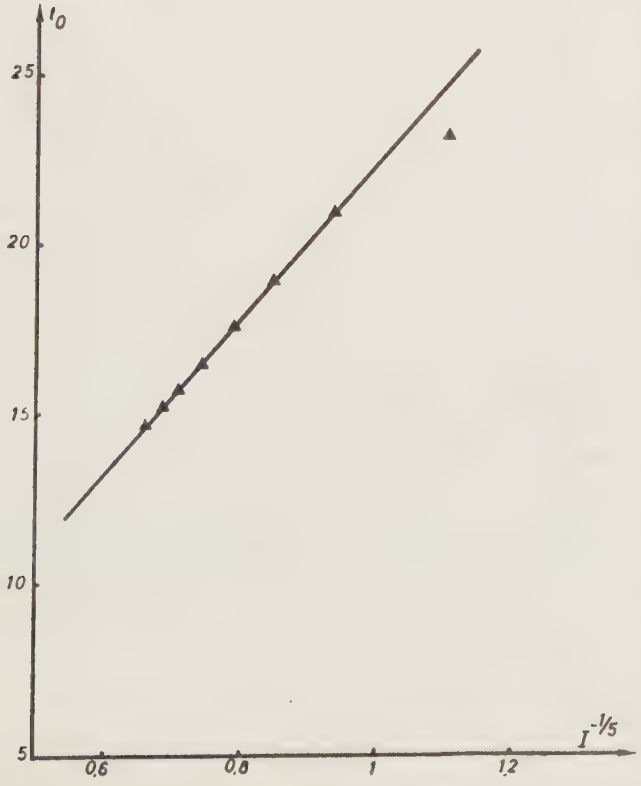


Fig. 5. — Variation du nombre de transport d'eau, obtenu par la méthode DICET, en fonction de $I^{-1/5}$ (la densité de courant étant exprimée en $mA.cm^{-2}$).

Conclusion.

L'utilisation d'une méthode de mesure et de contrôle des profils de concentration aux interfaces a permis de réaliser la mesure du flux électroosmotique pur à travers une membrane échangeuse d'ions.

Par rapport aux résultats antérieurs de la littérature, cette méthode présente l'avantage de mettre en évidence l'influence fondamentale de la polarisation aux interfaces et en particulier du rapport $\Delta C/I$ sur les nombres de transport d'eau mesurés.

Les résultats obtenus avec la méthode EQUI conduisent à un nombre de transport d'eau indépendant de la densité de courant. Ceci est parfaitement en accord avec la théorie pour $(C_{(II)} - C_{(I)})$ nul.

Pourtant ces mesures ont été effectuées en convection naturelle en imposant des concentrations interfaciales égales. Ce n'est donc pas le régime de convec-

tion qui est important pour l'obtention d'une électro-osmose pure, mais l'égalité des concentrations interfaciales.

Nous avons également montré que le fait de trouver un nombre de transport d'eau indépendant de I et ceci en convection forcée en négligeant les films, n'était pas un critère de mesure de l'électro-osmose pure.

En effet dans ce cas, d'après les lois hydrodynamiques, $\Delta C/I$ est indépendant de I mais $C_{(II)} - C_{(I)}$ est non nul. Conformément à l'équation (17) le nombre de transport d'eau est dans ce cas bien constant mais supérieur, à cause de la polarisation résiduelle, à la valeur que l'on obtient par la méthode EQUI. Il en résulte que les conditions expérimentales de la méthode EQUI sont les seules qui soient en accord avec les nécessités théoriques de mesure d'un flux électroosmotique pur.

Toutefois pour atteindre une plus grande précision dans le contrôle des concentrations interfaciales cette méthode se heurte encore à une difficulté car, ni la convection forcée, ni la convection naturelle verticale ne permettent d'obtenir des couches de polarisation répondant à notre modèle *en tous les points* de la surface de membrane. Les bons résultats obtenus semblent néanmoins montrer que les profils de concentration ne sont pas trop dispersés. Des améliorations de la méthode de contrôle des concentrations interfaciales sont en cours de développement.

Dans le cas de la méthode DICET, c'est-à-dire lorsque l'on suit l'évolution du transport d'eau apparent pour une *polarisation connue*, le nombre de transport a été trouvé fonction de $I^{-1/5}$. Le rapport $\Delta C/I$ permet encore d'expliquer cette loi de variation par l'intermédiaire des résultats de convection naturelle.

Dans tous les cas des considérations de polarisation et de contrôle des concentrations interfaciales permettent donc d'expliquer les allures de courbes obtenues.

En conséquence, nous pensons que certains résultats ininterprétés parus dans la littérature peuvent s'expliquer par le fait que les auteurs ne font pas intervenir l'influence de $\Delta C/I$ et donc de la polarisation même lorsqu'elle est faible (cf. IV, 2, *c*).

En particulier, les dépendances du nombre de transport d'eau avec la densité de courant signalées dans la littérature pourraient provenir d'une agitation insuffisante pour que $\Delta C/I$ soit constant (zone transitoire de convection naturelle et forcée).

Une analyse cinétique fondée sur les équations de Nernst-Planck a été développée ([29]) et conduit à des conclusions en accord avec cette approche. Néanmoins cette interprétation semble limitée à des membranes à densité de charge élevée et à perméabilité à l'eau modérée.

Dans le cas de membranes fortement perméables, des résultats récents de Lorimer ([30]) peuvent suggérer d'autres interprétations de la dépendance du nombre de transport d'eau en fonction de la densité de courant.

Remerciements.

Les auteurs remercient la DGRST (Comité de séparation à l'aide de polymères) pour son appui financier. M. Demarty remercie le CEA pour la bourse de thèse qui lui a été accordée.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. R. Peterson et H. P. Gregor. — *J. Electrochim. soc.*, 1959, **106**, 1051.
(2) E. Gluekauf et R. E. Watts. — *Proc. Roy. Soc.*, 1962, A **268**, 339.
(3) P. H. Bary et A. B. Hope. — *Biophysical Journal*, 1969, **9**, 700, 729.
(4) N. Lakshminarayanaiah. — « Transport phenomenas in membranes », Academic Press, 1969.
(5) V. G. Levich. — « Physicochemical Hydrodynamics », Prentice Hall, 1962.
(6) C. Bourdillon, M. Metayer et E. Selegny. — *J. Chim. phys.*, 1973, **70**, 722.
(7) M. Metayer, C. Bourdillon et E. Selegny. — *Désalination*, 1973, **13**, 2.
(8) B. A. Cooke. — *Electrochim. Acta*, 1961, **3**, 307; 1961, **4**, 179.
(9) J. N. Agar. — *Discuss. Faraday Soc.*, 1947, **1**, 26.
(10) Hellferich. — *Ion Exchange*, McGraw Hill, 1962.
(11) M. Tazaka, Y. Kondo et M. Nagasawa. — *J. phys. Chem.*, 1969, **73**, 3181.
(12) E. Grim et K. Solner. — *J. Gen. Physiol.*, 1957, **40**, 887.
(13) Y. Toyoshima, Y. Kobatake et H. Fujita. — *Trans. Faraday Soc.*, 1967, **62**, 2828.
(14) Y. Kobatake et H. Fujita. — *Kolloïd. Z.*, 1964, **196**, 58.
(15) K. Sollner. — *Z. Electrochem.*, 1930, **36**, 234.
(16) O. Kedem et A. Katchalsky. — *J. Gen. physiol.*, 1961, **45**, 143.
(17) W. Dorst et A. Staverman. — *Rec. Trav. chim.*, 1964, **83**, 1329.
(18) A. S. Tombalakian, H. J. Barton et W. F. Graydon. — *J. phys. Chem.*, 1962, **66**, 1006.
(19) J. H. B. George et R. A. Courant. — *J. phys. Chem.*, 1967, **71**, 246.
(20) A. Katchalsky et P. Curran. — *Non equilibrium thermodynamics in Biophysics*, Harvard University Press, 1965.
(21) L. Onsager. — *Phys. Rev.*, 1931, **37**, 405; 1931, **38**, 2265.
(22) R. Robinson et R. Stokes. — *Electrolyte solutions*, Butterworths, 1970.
(23) Laskshminarayanaiah et Subrahmanyan. — *J. phys. Chem.*, 1968, **72**, n° 4, 1253.
(24) R. Schlögl. — *Z. phys. Chem.*, Frankfurt, 1954, **1**, 305.
(25) M. Scattergood et E. N. Lightfoot. — *J. Trans. Faraday Society*, 1968, **64**, 1135.
(26) P. Meares et K. R. Pages. — *Mathematical and physical Analysis*, 1972, **272**, A 1219.
(27) M. Demarty et E. Selegny. — *J. Chim. phys*, 1974, **71**, 811.
(28) M. Demarty et E. Selegny. — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 1973, série C, **276**, 1549.
(29) C. Ripoll, M. Demarty et E. Selegny. — *J. Chim. phys.* 1974, **71**, 828
(30) J. W. Lorimer. — Advanced study institute on charged and reactive Polymers. Communication privée.
(31) Y. Kobatake et N. Kamo. — 4th international Symposium on Fresh Water from the Sea, E. et A. Delyannis éditeurs, Athens, 1973, vol. 3, pp. 91-98.

ANNEXE 6

ELECTRODIALYSE:MÉTHODE D'ÉTUDE DE LA POLARISATION DES MEMBRANES ÉCHANGEUSES D'IONS EN CONVECTION FORÇÉE AVEC ACCÉS SIMULTANÉ AU NOMBRE DE TRANSPORT VRAI

PUBLIÉ DANS LE "JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE"
71,5,(1974)

A6

N° 122. — ÉLECTRODIALYSE : MÉTHODE D'ÉTUDE DE LA POLARISATION DES MEMBRANES ÉCHANGEUSES D'IONS EN CONVECTION FORCÉE AVEC ACCÈS SIMULTANÉ AU NOMBRE DE TRANSPORT D'IONS VRAI,

par Christian Bourdillon, Michel Metayer et Éric Selegny.

(Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Faculté des Sciences de Rouen et ISHN, 76130 Mont-Saint-Aignan.)

(Manuscrit reçu le 15.1.74.)

SOMMAIRE

L'étude de la réponse transitoire, à l'interruption du courant d'électrodialyse, d'une membrane échangeuse d'ions polarisée en convection forcée permet de décrire les couches de diffusion moyennes qui l'entourent.

La relaxation du potentiel de surtension doit être suivie sur des intervalles de temps (variable suivant le débit des pompes) de 5 millisecondes à 1 seconde. Un appareillage convenable assurant cette mesure et son traitement direct sur calculateur a été mis au point.

Les résultats permettent d'une part, d'accéder aux concentrations interfaciales et aux épaisseurs moyennes de couche de diffusion pour différents débits, et d'autre part, le « nombre de transport vrai » est calculé à partir des épaisseurs de couche de polarisation. Ceci apporte une nouvelle voie d'accès à ce nombre de transport dont la détermination habituelle est longue et délicate.

SUMMARY

The study of the transient response of an ion-exchange membrane polarised with forced convection at electrodialytic current switch-off enables the mean diffusion layers limiting it to be investigated.

The relaxation of the overpotential must be noted over intervals of time (that vary according to the rate of the pumps) ranging from 5 milliseconds to 1 second. Convenient apparatus for carrying out these measurements as well as acquisition of data and their direct treatment on computer have been perfected.

The results allow the calculation of interfacial concentrations and of the mean thicknesses of the Nernst layers for different flow rates. Then also permit calculation of the « real transport number » using the thicknesses of the polarisation layer. This opens up a new way of access to the transport number, the determination of which is usually both long and delicate.

Introduction.

Dans un article précédent [1] nous avons proposé une méthode de mesure des paramètres des couches de polarisation en électrodialyse.

Cette méthode est basée sur l'étude, en fonction du temps, de la « diffusion de relaxation » de l'ensemble couche de diffusion/membrane/couche de diffusion après l'interruption du courant.

Pour des raisons instrumentales nous avions alors limité nos mesures au domaine de la convection naturelle, domaine où le potentiel de surtension se relaxe relativement lentement.

Dans cet article nous présentons une extension de cette méthode aux vitesses de convection élevées. D'autre part, ces mesures fournissent l'épaisseur de la couche de diffusion et il est possible par cet intermédiaire d'accéder au nombre de transport vrai uniquement par mesure de polarisation.

I. — Rappels théoriques.

1) *Accès aux concentrations interfaciales.*

B. A. Cooke [2, 3, 4] a démontré la possibilité d'accéder aux concentrations interfaciales d'une membrane polarisée par mesure instantanée de la surtension de concentration à l'interruption du courant d'électrodialyse.

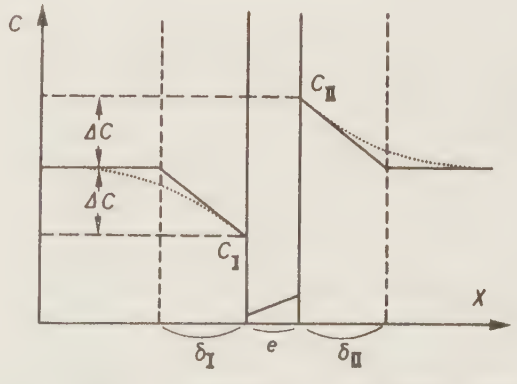


Fig. 1. — Profils de concentration (c) en régime quasi stationnaire pour une membrane échangeuse de cations polarisée.

δ_I δ_{II} : Épaisseur des couches de Nernst.
x : Distance à la membrane et sens du courant électrique imposé.
e : Épaisseur de la membrane.

Lorsque la mesure est effectuée dans le cas de la figure 1 (même concentration dans les solutions), l'expression du potentiel de surtension au temps zéro est :

$$E_M(0) = \frac{z_2 - z_1}{z_1 z_2} \frac{RT}{F} |\bar{t}_1(ap) - t_1^0| \ln \frac{a \pm II}{a \pm I} \qquad (1)$$

si la convection imposée aux deux interfaces est identique ($\delta_I = \delta_{II}$), il est aisé de montrer que :

$$C_{II} = C + \Delta C(0)$$
$$C_I = C - \Delta C(0)$$

Ceci fournit une relation entre $a \pm II$ et $a \pm I$.

D'autre part, t_1^0 est donné dans les tables et $\bar{t}_1(ap)$ peut être mesuré avec précision pour chaque couple de concentration par la méthode du potentiel de membrane. La mesure de $E_M(0)$ permet donc de connaître la polarisation de concentration ΔC dans les films.

Le problème est d'accéder à $E_M(0)$ suffisamment rapidement avant que les effets conjugués de la diffusion et de la convection n'aient altéré les valeurs des concentrations interfaciales et donc du potentiel mesuré. Cooke mesurait ce potentiel quasi instantanément à l'aide d'un oscilloscope. Nous avons choisi une voie différente qui permet par la connaissance de l'évolution du potentiel après l'interruption du courant d'atteindre $E_M(0)$.

Nous avons montré (1) que cette évolution suit une loi de diffusion pure pour les premiers instants de la relaxation.

Ceci est en accord avec les données hydrodynamiques, l'interface n'étant pas atteinte par la convection (7).

Les lois de la diffusion appliquées aux deux couches de polarisation de la membrane à l'interruption du courant conduisent aux équations suivantes : (la convection locale perpendiculaire à la membrane engendrée par l'osmose est supposée négligeable).

$$C_{II}(t) = C + \Delta C(0) \left(1 - \frac{2\sqrt{Dt}}{\delta\sqrt{\pi}}\right) \qquad (2)$$
$$C_I(t) = C - \Delta C(0) \left(1 - \frac{2\sqrt{Dt}}{\delta\sqrt{\pi}}\right)$$

Si l'expression du potentiel de surtension (1) est valable quel que soit t, c'est-à-dire si la membrane répond réversiblement à ses concentrations interfaciales, on peut écrire :

$$E_M(t) = \frac{2RT}{F} (\bar{t}_1 ap - t_1^0) \ln \frac{a \pm II(t)}{a \pm I(t)} \qquad (3)$$

où $a \pm II(t)$ et $a \pm I(t)$ sont les activités des solutions d'électrolyte (1,1) de concentrations $C_{II}(t)$ et $C_I(t)$ des équations (2).

Les relations (2) et (3) donnent l'évolution du potentiel en fonction du temps, tant que la relaxation s'effectue par diffusion pure.

Nous avions signalé (1) que pour des faibles variations de $E_M(t)$ les équations (2) et (3) pouvaient se réduire à

$$E_M(t) = E_M(0) + A\sqrt{t}$$

Cette équation a l'avantage de simplifier l'exploitation des résultats. Néanmoins son domaine d'application est vite limité notamment aux fortes polarisations et elle n'est plus utilisée dans ce travail.

Malheureusement il n'est pas possible d'obtenir analytiquement $\Delta C(t)$ de (2) et (3) à cause de la relation complexe liant les activités et les concentrations, mais ΔC pourra néanmoins être obtenu graphiquement ou par une méthode de calcul par approximations successives.

Nous avons vérifié précédemment (1, 6) que l'évolution de la relaxation est bien fonction de la racine carrée du temps dans le cas de la convection naturelle verticale et ceci pour des intervalles de l'ordre de 5 s.

Il est évident que dans le cas de la convection forcée ce temps va être fortement réduit et l'un des buts de cet article est de montrer qu'il est possible d'utiliser ces lois, même pour des vitesses de fluide élevées.

2) *Accès aux épaisseurs de couches de polarisation.*

a) Aspect hydrodynamique.

Dans les conditions de convection naturelle verticale ou de convection laminaire où nous travaillons, les épaisseurs de couches de polarisation δ ainsi que $\Delta C(0)$ sont toujours des fonctions de la distance parcourue par le fluide sur la partie active de la membrane (5).

En conséquence, les valeurs de δ et $\Delta C(0)$ mesurées par une méthode électrochimique (mesure de flux ou de potentiel) sont toujours des valeurs moyennes sur l'ensemble de la surface de membrane.

Il est naturellement possible d'exprimer, d'après les lois hydrodynamiques, l'évolution de ces paramètres, mais ceci reste un aspect limitatif pour une mesure précise des paramètres de transport de la membrane dans des *conditions de profils de concentration bien définies.*

Notre ambition dans cet article sera donc uniquement de mesurer des paramètres moyens, mais nous essayons de mettre en place des modifications technologiques qui permettraient de s'affranchir de cette limitation.

b) Mesure.

La voie habituelle d'accès est l'utilisation du bilan des flux à la densité de courant limite (7). Mais la difficulté d'obtenir avec précision cette densité de courant est bien connue et la méthode se révèle peu reproductible avec les membranes qui s'altèrent en subissant le régime sureritique. Une méthode plus précise est l'utilisation du bilan des flux en régime sous critique (6, 3).

Mais elle présente encore l'inconvénient de négliger certains transports comme la rétro-diffusion, l'osmose et l'électroosmose.

Une équation plus complète tenant compte de ces transports a été établie (9) mais la correction ainsi introduite nécessite la mesure d'un « coefficient de perméabilité apparent » peu satisfaisant sur le plan théorique.

Ces méthodes sont donc uniquement précises dans le cas de membranes presque idéales ou pour de faibles concentrations de solutions.

Nous avons déjà proposé dans (6) d'utiliser la diffusion de relaxation (méthode DICET) pour atteindre d'une manière indépendante l'épaisseur

de couche de diffusion. D'après (2)

$$\delta = \frac{2\,\Delta C(0)}{[C_{II}(t) - (C + \Delta C(0)]}\,\frac{\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \qquad (4)$$

Dans cette équation seule la contribution du transport à l'interface due à la convection par osmose est négligée devant la diffusion de relaxation (pour la membrane étudiée cette contribution est inférieure à 0,1 %, $J_V < 10^{-6}$ cm.s^{-1} dans le cas le plus défavorable).

D'autre part, $\Delta C(0)$ et $C_{II}(t)$ sont calculés à partir de l'équation (3), c'est-à-dire à l'aide des nombres de transport apparents qui peuvent être mesurés avec précision par l'intermédiaire du potentiel de membrane ([13, 14]). Aucune erreur systématique n'est donc introduite dans la mesure.

δ est obtenu à l'aide d'une équation indépendante du bilan des flux et par conséquent la réinjection de δ dans ce bilan fournit un accès nouveau au nombre de transport d'ions vrai.

3) *Nombre de transport ionique.*

On peut définir deux types de nombre de transport :

a) Nombre de transport apparent [hypothèses de Kittelberger ([15])] si $\overline{\Delta E}$ est le potentiel de membrane mesuré avec des électrodes Ag/AgCl plongeant dans deux solutions de chlorure alcalin de concentrations C_{II} et C_I séparées par une membrane par exemple échangeuse de cations

$$\bar{t}_1(ap) = \frac{\overline{\Delta E}}{2\,\frac{RT}{F}\ln\frac{a \pm II}{a \pm I}}$$

Le $\bar{t}_1(ap)$ est caractéristique du couple C_{II}, C_I et des abaques doivent être tracées pour connaître ce nombre de transport pour n'importe quel couple ([10]).

C'est ce nombre de transport qui intervient dans le potentiel de diffusion de relaxation mesuré après l'interruption du courant.

b) Nombre de transport vrai.

Il tient compte de l'ensemble des transports qui s'effectuent à travers la membrane soit :

$$\bar{t}_i = \frac{z_i F \bar{J}_i}{I}$$

où $\bar{J}_i$ est le flux total de i en régime quasi stationnaire dans un système isobare et isotherme. Il englobe non seulement l'électromigration mais aussi la rétrodiffusion, l'électroosmose et l'osmose. Ce nombre de transport peut être mesuré par une méthode de type Hittorf ([11, 12]) ou par l'intermédiaire de la relation entre $\bar{t}_i(ap)$ et $\bar{t}_i$, mais il est nécessaire alors de mesurer le flux électroosmotique dans des conditions de concentration bien définies ([23, 20]).

Nous proposons ici d'utiliser la mesure de δ pour connaître le nombre de transport.

Effectuons le bilan à l'une des interfaces membrane/solution.

Côté membrane

$$\bar{J}_i = \frac{z_i \bar{t}_i I}{F}$$

Côté solution

$$J_i = \frac{z_i t_i^0 I}{F} - \frac{D\,dc}{dx} + J_V C$$

à l'interface

$$\frac{dc}{dx} = -\frac{\Delta c(0)}{\delta}$$

Cette linéarisation du profil de concentration selon l'hypothèse de Nernst n'est pas une limitation aux calculs présentés ici puisque la technique de relaxation du potentiel de surtension permet réellement de mesurer le gradient de concentration à l'interface.

Les flux étant conservatifs, il vient

$$\bar{t}_i = \frac{F\left(\frac{D\,\Delta C(0)}{\delta} + J_V C\right)}{z_i I} + t_i^0 \qquad (5)$$

La mesure de la polarisation fournit $\Delta C(0)$ et δ, les autres termes sont des constantes connues indépendantes de la membrane, sauf $J_V C$ qui peut être mesuré par ailleurs, ou négligé, selon son importance. On a ainsi accès au nombre de transport vrai avec l'avantage d'une mesure effectuée pour un profil de concentration connu.

II. — Partie expérimentale.

On peut distinguer deux parties principales dans l'appareillage de mesure :

1) *L'électrodialyseur et le circuit hydraulique.*

Nous avons utilisé le même électrodialyseur que celui décrit dans ([6]) mais en ajoutant une circulation de solutions tangentiellement à chaque face de la membrane (fig. 2). Nous n'avons pas pris de précautions particulières pour obtenir des conditions hydrodynamiques laminaires bien contrôlées, notre but étant uniquement métrologique.

Les solutions circulant de chaque côté de la membrane sont préthermostatées dans le circuit par un échangeur et les cellules centrales de l'électrodialyseur sont elles-mêmes thermostatées. Les mesures sont ainsi réalisées à 25 °C ± 0,5 °C.

La pompe péristaltique à deux voies utilisée permet de travailler avec des débits variant de 5 à 30 cm^3/s et l'égalité des débits dans les deux voies est réglée à mieux que 2 %. Le courant est injecté à l'aide de deux électrodes de travail en platine et pour protéger la membrane étudiée des réactions aux électrodes, nous utilisons des compartiments auxiliaires où circulent lentement des solutions 5 fois plus concentrées que dans le compartiment central.

La mesure du potentiel de surtension peut s'effectuer avec des électrodes Ag/AgCl ou au calomel. Nous utilisons ici deux électrodes au calomel prolongées par des capillaires remplis d'un gel d'agarose à 4 % saturé en KCl. Ceci est très important car on peut ainsi diminuer l'impédance des électrodes de mesure et atténuer les parasites (en particulier le 50 Hz) qui ne sont pas tolérables puisque les hautes vitesses d'échantillonnage interdisent l'utilisation de filtres.

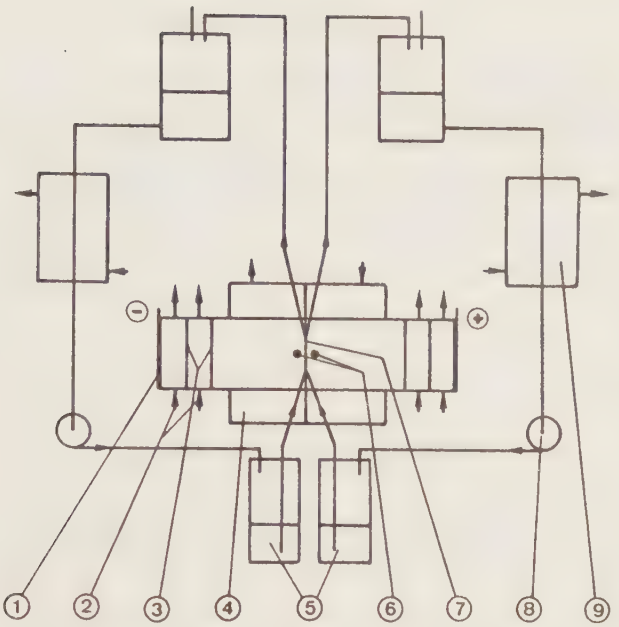


Fig. 2. — Schéma simplifié de l'électrodialyseur et des circuits hydrauliques.

1) Électrode d'injection en platine.

2) Entrées des solutions concentrées dans les compartiments auxiliaires.

3) Membranes échangeuses d'ions auxiliaires.

4) Circuit thermostatique des cellules centrales.

5) Vase tampon pour régulariser les débits.

6) Capillaires de mesure du potentiel.

7) Membrane étudiée.

8) Pompe.

9) Échangeur thermostatique.

Le grand volume de solution circulant (2 l) permet de négliger la diffusion du KCl provenant des capillaires.

2) *L'électronique de commande et de mesure.*

L'exploitation des équations de diffusion de relaxation présentée dans la partie I nécessite la mesure du potentiel de surtension en fonction du temps après l'interruption du courant dans un intervalle de temps où le phénomène est contrôlé uniquement par la diffusion en $\sqrt{t}$ [équation (2)].

Dans le cas de la convection naturelle ([1]) ou des très faibles vitesses de fluide, cet intervalle se situe sur quelques secondes, mais pour des vitesses plus importantes il est nécessaire de descendre jusqu'à quelques dizaines de millisecondes.

Nous avons choisi de digitaliser le signal à l'aide d'un voltmètre numérique à réponse très rapide et ceci avec une cadence d'échantillonnage variable à la demande de 5 ms à 1 s.

Chaque mesure est mise en mémoire pour être traitée ensuite automatiquement sur calculateur.

Le schéma général de l'électronique est donné figure 3. Nous décrivons rapidement le fonctionnement de cet ensemble.

Deux centres de commande : le coupleur contrôleur et le module de commande.

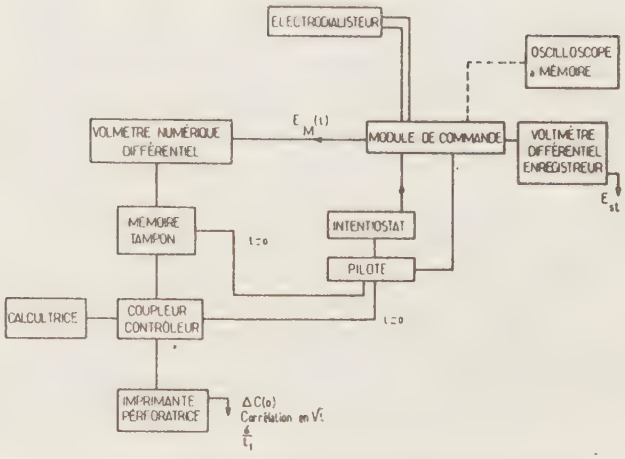


Fig. 3. — Schéma général de l'appareillage de mesure (voir texte).

Le coupleur contrôleur est un interface (Hewlett-Packard) permettant les dialogues entre la calculatrice, l'imprimante et les appareils de mesure (mémoire tampon et voltmètre numérique). De plus il possède une horloge interne capable de générer le début d'une mesure ($t = 0$).

Le module de commande permet la connection, d'une part des électrodes de travail avec l'intentiostat piloté et d'autre part des électrodes de mesure avec l'oscilloscope à mémoire ou les voltmètres.

L'établissement du régime quasi stationnaire est suivi à l'aide du voltmètre enregistreur (mesure de E_{st}). Le millivoltmètre numérique (haute impédance) qui effectue la mesure de l'évolution du potentiel de surtension est piloté par une mémoire tampon (fabriquée sur mesure) capable de cadencer le millivoltmètre et d'indicer en mémoire la valeur mesurée pour chaque intervalle de temps.

La chronologie de mesure et d'exploitation du potentiel de surtension est la suivante :

Le coupleur contrôleur donne l'ordre au pilote de l'intenstiostat de couper le courant. L'horloge de la mémoire tampon est alors synchronisée (synchronisation globale < à 2.10^{-5} s) et elle commande l'échantillonnage selon les cadences Δt choisies par l'opérateur.

Le nombre de valeurs prélevées est en général de 10.

A la fin de l'acquisition, la calculatrice appelle les valeurs en mémoire tampon une par une, à sa vitesse propre et effectue les calculs nécessaires pour obtenir en sortie de l'imprimante :

— le $\Delta C(0)$ correspondant à la mesure effectuée, les équations utilisées sont (1) et (2). Nous utilisons pour relier activité et concentration des solutions la relation ([16]) : ($C < 0{,}3$ M);

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{0{,}5115\sqrt{C}}{1 + 1{,}316\sqrt{C}} - 0{,}055\ C;$$

— la corrélation entre la relaxation mesurée et la loi en $\sqrt{t}$;

Ceci donne un test de la validité de la mesure effectuée;

— l'épaisseur de couche de polarisation δ mesurée d'après la relaxation [équation (4)];

— le nombre de transport vrai $\bar{t}_1$ calculé d'après l'équation (5).

III. — Résultats. Discussion.

Les mesures ont été effectuées sur une membrane échangeuse de cations (ASAHI) qui a été poncée avec du papier émeri très fin pour obtenir le meilleur état de surface possible.

Le nombre de transport apparent de Na^+ dans cette membrane, mesuré par la méthode du potentiel de membrane avec vive agitation ([14]), pour des couples de concentrations symétriques autour de 0,03 M en NaCl est

$$\bar{t}_1(ap) = 0{,}993 \pm 0{,}005$$

Pour les mêmes concentrations $t_1^\circ = 0{,}390 \pm 0{,}003$

1) *Vérification expérimentale des lois de diffusion de relaxation.*

Nous présentons un exemple de courbes $\Delta C = f\sqrt{t}$ pour différents débits des pompes (fig. 4).

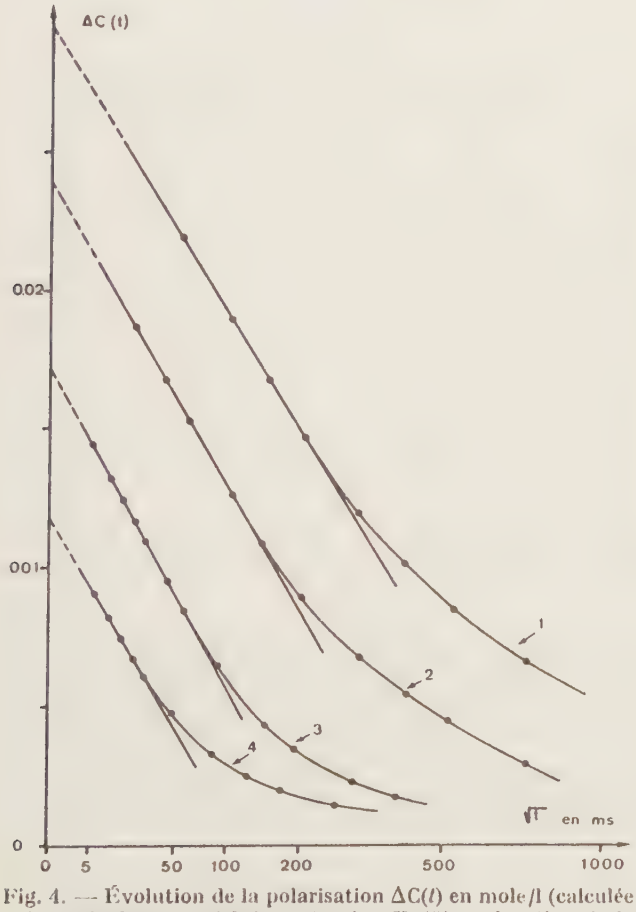


Fig. 4. — Évolution de la polarisation $\Delta C(t)$ en mole/l (calculée à partir du potentiel de surtension $E_M(t)$) en fonction de la racine carrée du temps.
Débit des pompes :

courbe 1 : 4,6 cm³/s
courbe 2 : 11,6 cm³/s
courbe 3 : 21,6 cm³/s
courbe 4 : 35,7 cm³/s

Membrane Asahi échangeuse de cations

C = 0,03 M en NaCl

Densité de courant : 17,4 mA/cm².

Même pour les vitesses les plus élevées, il existe une zone de linéarité (sur 25 ms pour 35,7 $cm^3.s^{-1}$, la vitesse linéaire correspondante pouvant être évaluée à environ 30 $cm.s^{-1}$) qui vient confirmer les hypothèses admises pour l'établissement des équations de diffusion de relaxation. Le temps d'échantillonnage Δt le meilleur possible peut donc être choisi à l'aide de ces courbes.

On peut interpréter la partie non linéaire, d'une part par le fait que la loi en $\sqrt{t}$ est une loi limite valable pour t petit ([1]) et d'autre part il est évident que plus la convection est importante, plus elle détruit rapidement la couche de polarisation.

On remarque qu'à intensité fixe, les pentes sont sensiblement constantes. Ceci se démontre aisément : s'après (2) la pente p de la partie linéaire est :

$$p = \frac{2\Delta C(0)\sqrt{D}}{\delta\sqrt{\pi}}$$

en négligeant l'osmose dans (5) et en reportant δ

$$p = \frac{2I(\bar{t}_1 - t_1^\circ)}{F\sqrt{D}\sqrt{\pi}}$$

p est bien constante pour une densité de courant donnée si $\bar{t}_1 - t_1^\circ$ est constant, ce qui est pratiquement le cas pour cette membrane très permsélective.

Pour les temps de relaxation inférieurs à 5 ms nous avons observé (à l'aide de l'oscilloscope à mémoire) des signaux parasites d'allure exponentielle qui semblent dus à l'introduction d'une constante de temps dans le circuit de mesure.

Ceci peut s'expliquer par l'impédance de source assez élevée des électrodes de mesure (1 à 5 10^5 Ω). Une électronique plus performante du type de celle utilisée pour les électrodes ([17]) est donc indispensable si l'on désire faire des mesures pour des vitesses de fluide plus élevées.

Cette difficulté d'ordre purement électronique montre bien que des mesures « instantanées » du potentiel de surtension selon la méthode de Cooke ([2]) sont délicates à réaliser.

2) *Influence de la convection sur la polarisation.*

Nous présentons des exemples de l'évolution de ΔC en fonction de I pour différents débits (fig. 5). Les résultats sont en accord avec ceux publiés par Cooke ([4]). En particulier il est difficile de définir un courant limite global à cause de l'évolution de la couche de polarisation le long de la membrane qui provoque une dispersion des concentrations interfaciales et des épaisseurs de couches de diffusion selon le point de la membrane considéré.

3) *Épaisseur moyenne de couche de diffusion et nombre de transport vrai.*

La figure 6 donne l'évolution des épaisseurs moyennes de couches de diffusion (4) et du nombre de transport vrai du cation (5) en fonction de la densité de courant pour un débit de 4,9 cm³/s.

L'épaisseur de couche de diffusion reste pratiquement constante jusqu'au début de la zone de densité de courant critique. Ceci est en accord

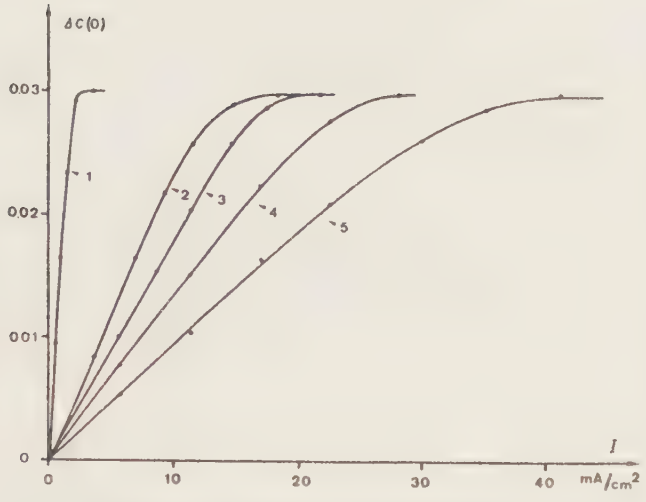


Fig. 5. — Évolution de la polarisation $\Delta C(0)$ en fonction de la densité de courant pour différents débits :

Courbe 1 : convection naturelle verticale
2 : 3,2 cm³/s
3 : 4,9 cm³/s
4 : 13,4 cm³/s
5 : 23,2 cm³/s

Même membrane C = 0,03 M en NaCl.

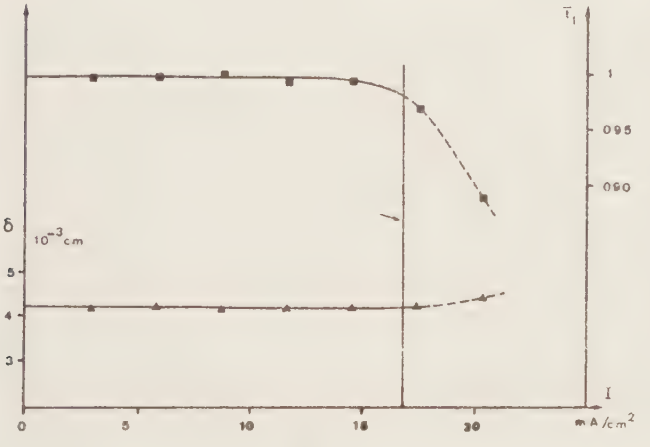


Fig. 6.

▲ : Épaisseur moyenne δ de couche de diffusion calculée à partir de l'équation (4) en fonction de la densité de courant, pour un débit constant de 4,9 cm³/s.

Membrane ASAHI, NaCl 0,03 M, surface de membrane 1,72 cm². Échelle de gauche.

■ : Évolution du nombre de transport vrai en fonction de la densité de courant dans les mêmes conditions opératoires. La flèche indique le début de la zone de densité de courant critique.

avec les lois hydrodynamiques dans le cas d'un écoulement laminaire ([5]) qui prévoient que la couche de diffusion est entièrement contrôlée par la couche hydrodynamique, elle-même indépendante de I.

Le nombre de transport vrai calculé à partir de l'équation (5) est pratiquement identique (0,99 ± 0,01 dans la zone sous critique) au nombre de transport apparent mesuré par potentiel de membrane (0,993) pour la même concentration. On sait ([20]) que l'écart qui peut être observé entre ces deux nombres de transport est dû au transport d'eau et à la diffusion. Ces phénomènes sont donc pour cette membrane de l'ordre de grandeur des incertitudes.

D'autre part, le nombre de transport vrai diminue dans la zone critique. Des mesures antérieures obtenues à l'aide d'autres méthodes ([18, 19]) conduisent à des résultats identiques.

Il faut remarquer que les équations utilisées sont valables uniquement dans la mesure où les ions provenant de la décomposition de l'eau qui se manifeste dans la zone critique, sont négligés. Ceci est vrai seulement jusqu'au début de cette zone. La méthode que nous proposons est donc limitée aux densités de courant sous critique.

Cette nouvelle voie d'accès au nombre de transport d'ions vrai qui s'affranchit des méthodes de type Hittorf présente l'avantage d'être rapide et de permettre un grand nombre de mesures si nécessaires dans des cas de *profils de concentrations connus.*

Néanmoins une erreur systématique s'introduit par l'intermédiaire de la méthode de calcul :

Le bilan des flux est effectué sur *une* des interfaces membrane/solution en supposant que les coefficients de diffusion et les nombres de transport en solution intervenant sur *l'autre* interface sont identiques. Ceci est pratiquement rigoureux pour les faibles $\Delta C(0)$, dans ce cas D et t_i^0 sont peu affectés par les faibles variations de concentration. Mais pour des polarisations plus importantes, ces paramètres peuvent introduire une erreur systématique (par exemple dans le cas de NaCl 0,03 M, l'écart peut être 2 %).

Néanmoins, il serait illusoire de chercher à gagner en précision sur la mesure elle-même si par ailleurs les limitations hydrodynamiques que nous avons évoquées en I n'étaient pas levées.

Comme nous désirons réaliser des mesures de polarisation et de transport dans des conditions de profils bien contrôlés, l'obtention de couches de polarisation identique, en tous les points de la membrane, est nécessaire.

Pour cela, soit la fixation mécanique de cette couche, soit l'utilisation de la convection naturelle horizontale comme suggérés par ([21]) et ([22]) sont des solutions envisageables.

Une étude plus précise de ce problème est en cours au laboratoire.

Remerciements.

Les auteurs remercient la DGRST, « Comité de séparation à l'aide de matériaux macromoléculaires » pour son soutien financier (contrat 7270834).

APPENDICE

$a \pm$ II(t), $a \pm$ I(t) :	activité moyenne d'un électrolyte (1,1) aux interfaces II et I de la membrane, au temps t de la relaxation.
C, C_{II}, C_I :	Concentrations molaires.
$\Delta C(t)$ $\Delta C(0)$:	Variation de concentration dans les couches de diffusion aux temps t ou au temps 0 de la relaxation.
D :	Coefficient de diffusion du sel en solution.
$E_M(t)$:	Potentiel de surtension mesuré au temps t après l'interruption du courant.
$\overline{\Delta E}$:	Potentiel de membrane mesuré avec des électrodes Ag/AgCl.
F :	Le Faraday.
I :	Densité de courant.
$\bar{J}_i$, J_i :	Flux d'un ion i respectivement dans la membrane et en solution.
R :	Constante des gaz parfaits.

T : Température absolue.
t : Temps.
$\bar{t}_i^0$: Nombre de transport d'un ion i en solution.
$\bar{t}_i(ap)$: Nombre de transport apparent moyen d'un ion i dans la membrane (mesuré par potentiel de membrane).
$\bar{t}_i$: Nombre de transport vrai d'un ion i dans la membrane.
J_v : Flux volumique à travers la membrane.
x : Distance à la membrane.
δ, δ_I, δ_{II} : Épaisseur moyenne des couches de diffusion idéalisées selon le concept de NERNST.
$\gamma \pm$: Coefficient d'activité moyen d'une solution d'un électrolyte (1,1).
z_i : Charge de l'ion i.
L'indice 1 réfère au cation, 2 à l'anion.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. METAYER, C. BOURDILLON et E. SELEGNY. — *Désalination*, 1973, **13**, 2; *C.R. Acad. Sci.*, 1971, **272**, 1635.
(2) B. A. COOKE. — *Electrochim. Acta*, 1961, **8**, 707.
(3) B. A. COOKE. — *Electrochim. Acta*, 1961, **4**, 179.
(4) B. A. COOKE et S. J. Van der WALT. — *Electrochim. Acta*, 1961, **5**, 216.
(5) V. G. LEVICH. — *Physicochemical hydrodynamics*, Prentice-Hall INC, 1962.
(6) C. BOURDILLON, M. METAYER et E. SELEGNY. — *J. Chim. phys.*, 1973, **5**, 722.
(7) A. M. PEERS. — *Discuss. Faraday Soc.*, 1956, **21**, 124.
(8) C. BOURDILLON, M. DEMARTY et E. SELEGNY. — *J. Chim. phys.*, à paraître.
(9) S. M. PARTRIDGE et A. M. PEERS. — *J. Appl. Chim.*, 1958, **8**, 48.
(10) F. HELFFERICH. — *Ion exchange*, McGraw Hill, 1962.
(11) N. W. ROSENBERG, J. H. B. GEORGE et W. O. POTTER. — *J. electrochem. Soc.*, 1957, **104**, 111.
(12) T. R. E. KRESSMAN et F. L. TYE. — *Trans. Faraday Soc.*, 1963, **59**, 2129.
(13) D. G. DANSON et P. MEARES. — *J. Colloid. Sci.*, 1970, **33**, 117.
(14) J. C. T. KWAK. — *Desalination*, 1972, **11**, 61.
(15) W. N. KITTELBERGER. — *J. Phys. and Coll. Chim.*, 1953, **53**, 392.
(16) R. A. ROBINSON et H. STOKES. — *Electrolyte Solutions*, Butterworths, London, 1969.
(17) T. ANDRÉ-TALAMON, C. DESLOUIS, C. GABRIELLI et J.-C. LESTRADE. — *J. Chim. phys.*, 1972, **9**, 1235.
(18) T. R. E. KRESSMAN et F. L. TYE. — *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **21**, 135.
(19) G. BOARI, G. LACAVA, C. MERLI, R. PASSINO et G. TIRAVANTI. — *Fresh water from the sea*, vol. 3, Athens, 1973.
(20) Y. ODA et T. YAWATAYA. — *Bull. chem. Soc. Jap.*, 1956, **29**, 673.
(21) M. BLOCK et J. A. KITCHENER. — *J. Electrochim. Soc.*, 1966, **113**, 947.
(22) G. KHEDR et R. VAROQUI. — *C.R. Acad. Sci.*, 1972, **275**, 1185.
(23) H. KRAMER et P. MEARES. — *Biophusical Journal*, 1969, **9**, 1006.

TABLE DES MATIERES

AVERTISSEMENT ---------- page 1

SYNTHESE-CONCLUSION ---------- page 2

ANNEXE 1 ---------- page 10

ANNEXE 2 ---------- page 79

ANNEXE 3 ---------- page 126

ANNEXE 4 ---------- page 145

ANNEXE 5 ---------- page 152

ANNEXE 6 ---------- page 162